

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RENÉ-MICHEL FOURNIER

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'adsorption en phase gazeuse et son application à la préparation d'un gel de silice.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 février 1959 devant la Commission d'examen.

M. LOZACH.	<i>Président.</i>
M ^{me} WALTER-LÉVY .	} <i>Examineurs.</i>
MM. BACHELET	
ROMANET.	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1959

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RENÉ-MICHEL FOURNIER

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'adsorption en phase gazeuse et son application à la préparation d'un gel de silice.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 février 1959 devant la Commission d'examen.

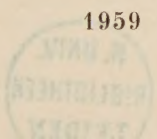
M. LOZACH. *Président.*

M ^{me} WALTER-LÉVY .	} <i>Examineurs.</i>
MM. BACHELET	
ROMANET.	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1959

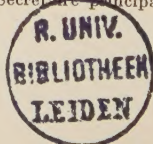


2723/63

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

LISTE DU PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LOZAC'H.....	Doyen. Professeur (Chimie).
DANGEARD.....	Professeur (Géologie).
SCHERER.....	Professeur (Physique générale).
APERY.....	Professeur (Calcul différentiel et intégral).
PAILLOUX.....	Professeur (Mécanique rationnelle).
JACQUET.....	Professeur (Microbiologie).
BOCQUET.....	Professeur (Zoologie).
COLOMBANI.....	Professeur (Physique).
M ^{me} WALTER-LÉVY.....	Professeur (Chimie).
MM. PITOT.....	Professeur (Botanique).
CAMPBELL.....	Professeur (Mathématiques).
BACHELET.....	Professeur (Chimie).
LE ROUX.....	Professeur sans chaire (Physique).
REY.....	Professeur sans chaire (Zoologie).
VIALLE.....	Professeur sans chaire (Chimie).
COJAN.....	Professeur sans chaire (Physique).
PHAM.....	Professeur sans chaire (Mathématiques).
MM. GRAFF.....	Maître de conférences (Chimie).
ROMANET.....	Maître de conférences (Chimie).
MALLIAVIN.....	Maître de conférences (Mathématiques).
MONIER.....	Maître de conférences (Minéralogie).
GIACOMO.....	Maître de conférences (Physique).
GIRAULT.....	Maître de conférences (Mathématiques).
BINET.....	Maître de conférences (Botanique).
CONIA.....	Maître de conférences (Chimie).
M ^{me} LE ROUX.....	Maître de conférences adjoint (Zoologie).
M ^{me} CHAUVENET (R.).....	Chef de travaux (Chimie).
MM. MESLIN.....	Chef de travaux (Botanique).
PARÉYN.....	Chef de travaux (Géologie).
LEGRAND.....	Chef de travaux (Chimie).
SAUDRAY.....	Chef de travaux (Zoologie).
MOLLIER.....	Chef de travaux (Chimie).
THUILLIER.....	Chef de travaux délégué (Chimie).
M ^{lle} BIGEON.....	Chef de travaux déléguée (Physique).
M. MILLIARD.....	Chef de travaux délégué (Physique).
M ^{lle} THIEULIN.....	Assistante (Chimie).
M. MARIE.....	Assistant (Physique).
M ^{me} GHINEA.....	Assistante (Mathématiques).
MM. DOGUET.....	Assistant (Botanique).
HAMELIN.....	Assistant (Physique).
BOULLARD.....	Assistant (Botanique).
M ^{me} STEEG.....	Assistante (Microbiologie).
M ^{lle} LEMAITRE.....	Assistante (Géologie).
M ^{me} BAUDUIN.....	Assistante (Zoologie).
MM. SAUSSEY.....	Assistant (Zoologie).
QUINIOU.....	Assistant (Chimie).
M ^{mes} RAOUL.....	Assistante (Chimie).
BRASELITEN.....	Assistante (Chimie).
MM. BRAILLON.....	Assistant délégué (Chimie).
MONNAYE.....	Assistant délégué (Microbiologie).
FRONTEAU.....	Assistant délégué (Mécanique appliquée).
PATRY.....	Assistant délégué (Physique).
HOMMERIL.....	Assistant délégué (Géologie).
BENARD.....	Assistant délégué (Zoologie).
CADORET.....	Assistant délégué (Minéralogie).
DARIDON.....	Assistant délégué (Physique).
M. CAUCAL (R.).....	Secrétaire principal des facultés.



A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE ET SON APPLICATION À LA PRÉPARATION D'UN GEL DE SILICE

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Pages

1. Objet de l'étude.....	7
2. Généralités sur les matériaux poreux.....	7
3. Principaux adsorbants.....	8
4. Gels de silice.....	8

CHAPITRE II

THÉORIES GÉNÉRALES DES LOIS DE L'ADSORPTION

1. Historique de l'étude des phénomènes d'adsorption.....	9
2. Discussion de la formule de FREUNDLICH.....	10
2.1. — Notion de réténivité.....	11
2.2. — Pouvoir adsorbant maximum.....	11
3. Hypothèse d'une couche polymoléculaire.....	12
3.1. — Théorie de LANGMUIR.....	12
3.2. — Travaux de CARVER.....	13
3.3. — Travaux de DEMOUGIN.....	13
4. Vitesse d'adsorption des vapeurs.....	13
4.1. — Thèse de Mac BAIN.....	13
4.2. — Travaux de DEMOUGIN.....	13
4.3. — Travaux de WICKE.....	13
5. Adsorption comparée des diverses vapeurs.....	14
5.1. — Théorie de FREUNDLICH.....	14
5.2. — Études de SEN.....	15
5.3. — Travaux de JONES et OUTRIDGE.....	15
6. Activation des gels de silice.....	15
7. Résumé des hypothèses émises.....	16

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION D'UN GEL DE SILICE

1. Généralités.....	17
2. Principe de la préparation des gels de silice.....	18
2.1. — Matières premières.....	18
2.2. — Acidification.....	19
2.3. — Gélification.....	19
2.4. — Lavage. Neutralisation.....	19
2.5. — Séchage. Broyage. Tamisage.....	20
2.6. — Activation.....	20

3. Contrôle du pouvoir adsorbant	20
3.1. — Réalisation d'une atmosphère entretenue	20
3.2. — Réaction de détection	22
3.3. — Hypothèse des transformations chimiques	23
4. Méthodes de purification des gels de silice	24
4.1. — Procédé de GEHAUF	24
4.2. — Procédé de YOE	24
4.3. — Procédé de SHEPHERD	24
5. Examen des conditions opératoires	25
5.1. — Concentration des solutions	25
5.2. — Température d'acidification	27
5.3. — pH du milieu réactionnel	27
5.4. — Temps de gélification	29
5.5. — pH de l'eau de lavage	30
5.6. — Température de l'activation	31
6. Mode opératoire adopté	33
6.1. — Matériel nécessaire	33
6.2. — Marche d'une opération	33
7. Emploi et contrôle final	34
7.1. — Cas de l'acide cyanhydrique	34
7.2. — Cas de la tris (β -chloréthylamine)	35
8. Schéma d'une installation semi-industrielle	36
8.1. — Matières premières	36
8.2. — Acidification	37
8.3. — Gélification	37
8.4. — Lavage	38
8.5. — Séchage	38
8.6. — Broyage et tamisage	38
8.7. — Lavage final	39
8.8. — Activation et stockage	39
CHAPITRE IV. — CONCLUSIONS	39
ANNEXE 1. — Dosage de la silice dans une solution de silicate de soude	41
ANNEXE 2. — Dosage du sodium dans une solution de silicate de soude	42
ANNEXE 3. — Microdosage de l'ypérite par la méthode à la γ (nitro-benzyl) pyridine	43
ANNEXE 4. — Examen analytique d'un tube détecteur pour l'ypérite	45
ANNEXE 5. — Microdosage des cyanures par la méthode à la benzidine-pyridine	52
ANNEXE 6. — Examen analytique d'un tube détecteur pour l'acide cyanhydrique	54
ANNEXE 7. — Microdosage de l'ypérite à l'azote par la méthode à la γ (nitro-benzyl) pyridine	59
BIBLIOGRAPHIE	60

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

1. OBJET DE L'ÉTUDE

Le travail rapporté dans ce mémoire s'insère dans une série d'études entreprises au Centre d'Études du Bouchet et se rapportant à la recherche d'une matière adsorbante, à grand pouvoir d'adsorption, permettant notamment d'effectuer la détection ou le dosage de certains gaz en vue de déceler par exemple la présence de produits nocifs dans l'air.

Cette pratique peut parfaitement se prêter à divers usages, et en particulier dans le domaine de l'Hygiène industrielle où elle est susceptible d'utilisations multiples, c'est dans une autre voie que nous avons poursuivi nos travaux et spécialement dans le but d'applications militaires au titre de la détection des gaz de combat.

Si nous nous proposons d'apporter quelques connaissances nouvelles sur la préparation des gels de silice de qualité spéciale, nous n'avons pas toutefois la prétention d'exposer les différents modes opératoires permettant d'obtenir des produits de caractéristiques et d'emplois divers.

Notre effort sera davantage orienté vers l'étude des relations possibles entre les bases théoriques des lois de l'adsorption en phase gazeuse et les faits expérimentaux conduisant à la mise au point d'un corps hautement adsorbant et présentant des propriétés bien définies.

2. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX POREUX

Lorsqu'un corps est réduit à l'état de poudre très fine, sa surface se trouve augmentée dans des proportions énormes pour le même poids de matière, de sorte que ses propriétés physiques et chimiques sont profondément modifiées; au lieu de la masse, c'est la surface qui intervient dans les phénomènes.

Les corps ainsi divisés, dénommés « adsorbants », sont aptes à effectuer principalement la fixation ou la séparation de différents gaz ainsi que de différents liquides entre eux.

Ces corps, très différents au point de vue chimique, présentent cependant un caractère commun : ils sont tous poreux ou pulvérulents, c'est-à-dire que leur surface est très grande par rapport à leur masse; on est donc conduit à reconnaître qu'il s'agit de phénomènes superficiels, d'où leur nom de phénomènes d'adsorption par analogie avec les phénomènes de condensation superficielle.

On sait que les solides tendent à condenser sur leur surface les gaz et les vapeurs avec lesquels ils sont en contact. Suivant le solide et suivant le gaz, les résultats sont différents, ce que l'on traduit en disant que l'adsorption est spécifique et sélective.

3. PRINCIPAUX ADSORBANTS

Ces matériaux de nature essentiellement poreuse connaissent un développement industriel varié, comme la récupération des solvants, le fractionnement sélectif des mélanges gazeux (chromatographie en phase gazeuse) et bien d'autres applications.

Les principaux adsorbants à usages industriels comprennent certaines variétés d'argile, les charbons activés, les gels de silice et d'alumine et des matières résineuses. Ils possèdent chacun une préférence sélective vis-à-vis de l'adsorption de vapeurs différentes.

C'est ainsi que la terre à foulon, la bauxite sont utilisées dans les raffineries de pétrole comme produits d'épuration et de filtration. On emploie le noir animal et les charbons décolorants dans le raffinage du sucre, la décoloration et la purification des substances organiques et minérales. Les charbons adsorbants servent à la récupération des solvants, la désodorisation industrielle, la fixation des gaz (masques à gaz). Les gels d'alumine et de silice ont des applications dans les installations de conditionnement d'air et de séchage, de purification des gaz et des liquides. Enfin, les produits échangeurs d'ion ou à base de résines synthétiques, qui connaissent une grande faveur actuellement, sont destinés au traitement des eaux.

4. GELS DE SILICE

Parmi tous ces corps, le gel de silice a retenu notre attention.

On peut le définir comme un corps adsorbant préparé par coagulation d'une solution colloïdale d'acide silicique. W. A. PATRICK (44), de la « John Hopkins University » est le premier qui l'ait étudié pendant la première guerre mondiale comme adsorbant pour le chargement des cartouches de masques à gaz.

Le terme « gel » se rapporte seulement à l'état sous lequel il apparaît à un stade de sa fabrication. Car, tel qu'on l'emploie, il se présente sous l'aspect d'une substance dure et vitreuse d'apparence identique à des grains de quartz pur ; sa composition répond à la formule SiO_2 .

D'après l'échelle de dureté des minéraux due à MOHS (mesure arbitraire faite sur dix minéraux sélectionnés), le gel de silice a une dureté d'environ 5, très voisine de celle du verre ordinaire.

Il possède une structure extrêmement poreuse, caractérisée par une régularité dans la répartition des pores et de leur taille. Bien que la porosité du gel de silice soit variable suivant la méthode de préparation, on a pu déterminer (51) qu'un grain de gel de silice de 1,5 millimètre de diamètre possède une surface intérieure 250 000 fois plus grande que sa surface extérieure.

Le principe de sa préparation est le suivant :

On traite le silicate de soude du commerce par un excès d'acide sulfurique, puis on dialyse pour enlever à la fois cet excès et le sulfate de sodium formé. On obtient un liquide qui est parfaitement transparent au début, mais subit une évolution assez rapide. Au bout de quelques temps il devient opalescent puis il se transforme en une gelée translucide. Cette dernière divisée en petits morceaux et séchée constitue le produit connu sous le nom de gel de silice. Il est extrêmement difficile de le débarrasser de la totalité de l'eau qu'il contient mais si on arrive à ce résultat, sans le chauffer à trop haute température, le produit desséché est remarquablement avide d'eau et de vapeurs organiques, celles-ci toutefois à un moindre degré.

CHAPITRE II

THÉORIES GÉNÉRALES DES LOIS DE L'ADSORPTION

1. HISTORIQUE DE L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE L'ADSORPTION

FREUNDLICH (24) fut un des premiers chercheurs à proposer une équation reliant la quantité de matière adsorbée par unité de surface d'adsorbant; mais cette expression mathématique n'est basée sur aucune théorie physique. ARRHENIUS (2), SCHMIDT (48), et PERRIN (45) ont suggéré, eux aussi, des équations d'adsorption. Au contraire, en 1915, LANGMUIR (36) a proposé une théorie de l'adsorption qu'il considère comme un type de combinaison chimique, la couche gazeuse adsorbée étant monomoléculaire.

Presqu'à la même époque, POLANYI (46) pense que l'adsorption est due à une action physique et que l'adsorbé est disposé sur l'adsorbant en couches monomoléculaires superposées de plus en plus comprimées à partir du gaz libre jusqu'à la surface.

PATRICK et GRIMM (43) ont avancé l'idée que l'adsorption physique était le résultat de condensations capillaires, ce qui fut à l'origine d'une théorie mathématique généralisée.

MAGNUS (38) propose une théorie d'adsorption monomoléculaire en supposant l'existence de forces d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbé de nature électrostatique — et non de nature chimique, comme le croyait LANGMUIR — et l'existence d'une couche monomoléculaire à deux dimensions d'un gaz imparfait obéissant à une équation d'état analogue à celle de VAN DER WAALS.

DE BOER et ZWICKER (4), ainsi que BRADLEY (5) sous une forme un peu différente, ont proposé la théorie de la polarisation. Les auteurs expliquent l'adsorption en couches multimoléculaires, dans le cas des adsorbants ioniques, en supposant que la couche supérieure de l'adsorbant induit des dipôles dans la première couche de molécules adsorbées, laquelle, à son tour, induit des dipôles sur la couche voisine, et ainsi de suite jusqu'à ce que plusieurs couches soient disposées les unes sur les autres.

BRUNAUER, EMMETT, TELLER (6) en 1938, et BRUNAUER, DEMING, DEMING et TELLER (7) en 1940, exposent à leur tour une théorie d'adsorption que l'on peut considérer comme une application du calcul de LANGMUIR aux couches multimoléculaires.

Si toutes ces théories sur les phénomènes d'adsorption ont chacune des points communs, les raisonnements thermodynamiques sur lesquels elles s'appuient ne fournissent pratiquement aucune explication complète sur le mécanisme du phénomène étudié.

D'autre part, comme nous ne connaissons que très imparfaitement la structure des molécules et les lois de leurs actions mutuelles, nous ne pouvons émettre que des hypothèses simplifiées du mécanisme de l'adsorption nous permettant de nous représenter les phénomènes, de les classer et d'en expliquer qualitativement les lois, en laissant tout le champ libre aux faits expérimentaux.

2. DISCUSSION DE LA FORMULE DE FREUNDLICH

On peut considérer, d'après DUCLAUX (15), qu'à l'intérieur d'un liquide une compensation s'établit entre les actions qui s'exercent soit entre les molécules du solvant, soit entre celles-ci et les molécules dissoutes. A la surface libre, cette compensation n'a plus lieu en raison de la dissymétrie des phases en contact. Il n'est donc pas surprenant que la composition de la couche superficielle diffère de celle de la masse liquide.

Ceci revient en somme à rattacher les phénomènes d'adsorption à des affinités résiduelles s'exerçant entre les diverses molécules présentes, c'est-à-dire à imputer à ces phénomènes les mêmes causes que celles qui sont liées à l'existence de la tension superficielle.

Or, un certain nombre de faits expérimentaux concordent assez bien avec cette hypothèse. C'est le cas, en particulier, de l'adsorption à la surface eau-benzène des savons, ces derniers étant adsorbés proportionnellement à leur poids moléculaire. De plus, on a pu vérifier que l'adsorption à la même surface des sels alcalins d'acide gras est accrue de façon manifeste par addition de chlorure de sodium dans la phase aqueuse. Inversement d'ailleurs, l'addition d'alcool qui augmente la solubilité d'un savon dans l'eau diminue le phénomène d'adsorption.

Si l'on admet donc qu'il existe une tension superficielle, ou plus exactement une énergie de surface, à la limite de contact entre le corps solide et le corps gazeux — ce qui paraît très plausible — on doit noter que l'on est conduit, en premier lieu, à comparer les solides amorphes aux liquides surfondus.

Il est naturel de supposer que la tension superficielle qui existe tant que le corps est liquide ne disparaît pas dans le passage progressif et continu de l'état liquide à l'état solide.

En admettant donc l'analogie entre la surface d'un solide au contact d'un gaz et celle d'un liquide au contact de ce gaz, il y aura enrichissement en gaz à la surface de séparation, l'excès par unité de surface étant donné par la formule de l'adsorption, établie par FREUNDLICH (24) :

$$C = kC' \frac{1}{n}$$

dans laquelle :

C est la concentration dans l'adsorbant;

C' est la concentration dans le diluant;

k est une constante.

Cette équation s'applique également à l'adsorption d'un gaz par un solide, la concentration pouvant alors être remplacée par la pression partielle du gaz considéré; si ce gaz suit la loi des gaz parfaits, on a donc :

$$C = kp \frac{1}{n}$$

p désignant la concentration du gaz dans l'atmosphère en contact avec le solide.

Cette formule peut servir à représenter à la fois un phénomène d'adsorption proprement dit ou la formation d'une combinaison chimique. Son application est donc générale, et son examen permet de tirer quelques conséquences permettant d'expliquer ou de prévoir diverses particularités intéressantes.

2.1. Supposons que $1/n$ soit égal à zéro, la relation de FREUNDLICH donne :

$$C = k$$

c'est-à-dire que la quantité de matière fixée est indépendante de la pression du gaz adsorbé ou de sa concentration dans la phase gazeuse en contact : c'est en particulier le cas d'une combinaison chimique, mais on peut concevoir que la chose se produise même sans qu'il y ait combinaison à proprement parler.

En tous cas, lorsque cette condition est satisfaite, un solide en équilibre avec une atmosphère déterminée, transporté dans une autre atmosphère ou dans le vide, retient souvent une quantité plus ou moins importante de gaz préalablement fixé. Il faut avoir recours parfois à des traitements laborieux, tels qu'un chauffage prolongé dans le vide ou le déplacement par un autre gaz, pour enlever les dernières traces du gaz retenu : on a proposé de caractériser ce phénomène par une propriété spéciale, que l'on a appelé la « rétentivité » du solide adsorbant pour le gaz adsorbé.

Ceci permet d'expliquer comment de très petites quantités de gaz toxiques sont susceptibles d'agir profondément sur l'organisme. Aux faibles concentrations, la totalité du gaz tend à être fixée par les tissus adsorbants, et les quantités fixées ne seront pas abandonnées même si l'on se trouve momentanément dans une atmosphère où le gaz toxique est absent ; il y aura ensuite de nouvelles fixations si l'on revient dans une atmosphère contaminée, de sorte qu'à la longue les quantités adsorbées pourront devenir importantes. C'est le cas des intoxications lentes par des traces d'oxyde de carbone ou par la vapeur de mercure.

Tout ceci suppose $1/n = 0$, qui est un cas théorique, mais on s'en rapprochera d'autant plus que $1/n$ sera plus petit.

2.2. Dans tous les cas connus, l'exposant $1/n$ de la formule de FREUNDLICH est inférieur à 1. Il en résulte que, lorsque p tend vers zéro, C/p augmente indéfiniment.

Ceci revient à dire qu'aux concentrations très petites, la totalité du gaz en contact sera pratiquement fixée par le solide, ce que l'on peut définir comme le pouvoir adsorbant maximum.

Par suite, de très faibles quantités de matières peuvent avoir un effet marqué : le fait que des traces infimes de matières odoriférantes volatilisées dans une salle sont perceptibles tient peut-être à ce que des phénomènes d'adsorption se produisent à la surface des muqueuses nasales. On peut expliquer de même la fixation des parfums par les cheveux ou les tissus.

Si $1/n$ est égal à 1, la formule ne représente pas autre chose que la loi de HENRY relative à la dissolution des gaz dans les liquides.

On arrive ainsi aux conclusions suivantes : en toute rigueur la formule de FREUNDLICH ne paraît pas valable, car il arrive fréquemment que la quantité de gaz condensée tende vers une limite au lieu de croître indéfiniment quand la pression augmente indéfiniment, comme il résulterait de l'application de cette formule. Mais pour les valeurs moyennes, et pour des pressions qui ne sont pas trop fortes, l'expression de FREUNDLICH au contraire s'applique assez exactement.

3. HYPOTHÈSE D'UNE COUCHE POLYMOLECULAIRE

La théorie de LANGMUIR fait état de la destruction par compensation, à l'intérieur d'un solide, des valences propres aux particules constitutives (atomes, ions, molécules). Ce fait ne se produit pas à la surface, où les valences restées libres peuvent attirer les molécules gazeuses qui s'en approchent sous l'effet de l'agitation thermique. Certaines de ces molécules se trouvent alors fixées, mais en même temps d'autres s'échappent.

Supposons que les molécules adsorbées constituent une couche monomoléculaire revêtant partiellement la surface adsorbante soit :

s , cette surface;

αs , la portion qui se trouve revêtue;

$(1 - \alpha) s$, la surface laissée libre.

On peut admettre que le nombre de molécules fixées par unité de temps est proportionnel à la concentration du gaz dans la phase gazeuse et à la surface laissée libre, c'est-à-dire à :

$$c(1 - \alpha)s$$

De même, le nombre des molécules qui s'évaporent dans le même temps est proportionnel à αs , donc à l'équilibre :

$$Kc(1 - \alpha)s = K'\alpha s$$

d'où :

$$\alpha = \frac{Kc}{K' + Kc}$$

Mais la quantité de gaz adsorbée « u » est proportionnelle à α et on peut écrire :

$$u = \frac{c}{A' + c}$$

ou :

$$u = \frac{p}{A' + p}$$

p désignant la pression du gaz.

Comme une surface possède rarement en tous ses points la même capacité d'adsorption, la formule de LANGMUIR ne représente pas toujours exactement le phénomène.

Aussi a-t-on fait diverses objections au raisonnement de LANGMUIR et en particulier on a contesté l'hypothèse fondamentale de l'existence d'une couche monomoléculaire.

En effet, si les forces d'action entre les molécules adsorbées et les molécules gazeuses sont assez fortes, il paraît logique de penser qu'une deuxième couche monomoléculaire peut se former.

Les faits suivants permettent d'étayer ce point de vue.

3.1. LANGMUIR (36), dans une étude sur la fixation des gaz par des parois en verre, a trouvé pour les quantités de gaz fixées des chiffres qui correspondraient à des couches de 55 molécules d'eau, 4,8 molécules de gaz carbonique et 0,6 molécule d'azote.

Si donc la conception de la couche moléculaire s'accorde avec l'expérience dans le cas de l'azote, il en est tout autrement pour l'eau et le gaz carbonique.

Mais il n'est nullement évident que le phénomène soit aussi simple que les conceptions précédentes le laissent prévoir, car à côté du gaz fixé à la surface, il y en a certainement une partie qui existe à l'intérieur sous divers états.

3.2. CARVER (8) a étudié aussi l'adsorption des vapeurs de toluène sur des surfaces de verre, et il a pu conclure que la quantité de vapeurs adsorbées ne correspondait pas à une couche monomoléculaire.

Il est évident que, même si l'on arrive à déposer expérimentalement une couche du corps adsorbé ne correspondant qu'à une seule molécule, on est toujours en droit de penser que la surface de l'adsorbant n'est pas rigoureusement plane et que ces inégalités superficielles peuvent augmenter sa surface dans de grandes proportions et en conséquence fausser les mesures.

3.3. En admettant que l'épaisseur de la couche du corps adsorbé soit monomoléculaire, on devrait obtenir, dans l'adsorption des corps organiques d'une même série, une augmentation de l'adsorption en fonction de la longueur de la chaîne.

DEMOUGIN (14) a montré le contraire en opérant par adsorption des alcools méthylique, éthylique et amylique sur des gels de silice; les quantités adsorbées sont en effet sensiblement les mêmes pour les trois alcools considérés, malgré la grande différence de leurs poids moléculaires.

Signalons enfin que d'autres auteurs et particulièrement PANETH et GUSTAUVER (42) ont mis aussi en évidence l'épaisseur multimoléculaire des couches du corps adsorbé sur le corps adsorbant.

4. VITESSE D'ADSORPTION DES VAPEURS

La théorie de LANGMUIR, qui ne fait pas intervenir la porosité des corps, ne peut nous servir pour expliquer la cinétique de l'adsorption, car ce sont précisément les pores, comme on peut s'y attendre, qui jouent un rôle de premier plan.

4.1. Il résulte des travaux de MAC BAIN (37) principalement que, dans un très grand nombre de cas, la vitesse d'adsorption des gaz par les solides est très grande.

On conçoit que la durée du phénomène puisse être un peu moins rapide lorsque le solide est un corps poreux, comme c'est le cas qui nous intéresse, car alors le gaz adsorbé doit diffuser dans les canaux capillaires.

Pratiquement, s'il est vrai que la vitesse d'adsorption est très grande et difficilement mesurable, l'équilibre d'adsorption, correspondant à l'occupation presque complète de la surface totale de l'adsorbant, n'est pas instantanée.

4.2. C'est ainsi que DEMOUGIN (13) a trouvé pour des vitesses d'adsorption de solvants volatils sur gels de silice des différences importantes en fonction de l'état de surface des corps adsorbants. L'auteur pense alors que ces vitesses ne sont pas en relation avec la capacité d'adsorption.

C'est une des considérations qui ont conduit à penser qu'à côté de l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire de la condensation superficielle, il pouvait se produire en même temps d'autres phénomènes variés, tels que la formation de solutions des gaz dans le solide ou de combinaisons chimiques.

4.3. A l'appui de la théorie de MAC BAIN, WICKE (53) ainsi que COURTY (12), considèrent l'adsorbant comme une sorte d'éponge à gros pores et petits pores.

Les macropores, visibles à la loupe, constituent les voies d'accès normales des micropores. Ils doivent avoir une action sur la vitesse d'adsorption, mais ne semblent pas agir sur la quantité de substance adsorbée.

Les micropores, visibles au microscope, sont courts mais présentent une surface mille fois plus grande que les macropores. Ils semblent se répartir en deux familles : les plus fins se remplissant par capillarité de traces d'adsorbant à l'état liquide, les plus gros ne se remplissant par capillarité qu'en présence d'atmosphère saturée d'adsorbant.

La cinétique de l'adsorption se réduit alors à la diffusion à travers les macropores.

WICKE a constaté, en opérant par adsorption du gaz carbonique sur du gel de silice à 0 °C et à la pression de 1 millimètre de mercure, que la vitesse d'adsorption d'un gaz donné sur des adsorbants différents est proportionnelle à leur « macroporosité », et qu'elle est par contre inversement proportionnelle à la fois à la « microporosité » et au carré du diamètre du grain d'absorbant.

On doit reconnaître que les chercheurs précédant WICKE s'étaient contentés de théories où ces grandeurs n'intervenaient pas d'une manière aussi précise.

La valeur de la porosité est liée à la densité apparente du gel, définie comme le rapport du poids de la matière à son volume apparent, soit :

$$D = \frac{m}{V}$$

On mesure la densité apparente du grain de silice par adsorption du toluène.

Cette méthode consiste à immerger une masse connue m de gel de silice dans du toluène bouillant, lequel finit par occuper tout l'espace libre des pores dans le solide. Le gel est alors extrait du liquide, puis étalé en couche mince de façon à favoriser l'évaporation du solvant. Au bout d'un temps variable, sa masse m_1 ne varie plus. Si d est la densité du toluène, on peut admettre que la grandeur

$$v = \frac{m_1 - m}{m} \times \frac{1}{d}$$

indique le volume du toluène qui remplit les pores et recouvre les grains de la couche monomoléculaire pour 1 gramme de gel.

La porosité totale peut être définie par cette quantité v , correspondant au volume total des pores V_t augmenté du volume de la couche monomoléculaire de liquide adsorbé V_s , ce qui s'écrit :

$$v = V_t + V_s = \frac{m_1 - m}{d \times m} = \frac{m_1 - m}{m} \times \frac{1}{d}$$

Il semble donc qu'il y aurait intérêt, dans notre étude, à rechercher un gel de silice possédant des macropores.

Il importe cependant de souligner que le phénomène de l'adsorption se montre beaucoup plus complexe, car les facteurs essentiels (vitesse d'adsorption et capacité d'adsorption) sont en général indépendants et qu'il faut tenir compte, de plus, d'autres éléments : la rétentivité et son corollaire la désorption.

5. ADSORPTION COMPARÉE DE DIVERSES VAPEURS

5.1. En première approximation, on peut dire qu'un gaz est d'autant plus fortement condensé par un solide qu'il est plus facilement liquéfiable.

Ceci peut se déduire de l'étude de la formule de FREUNDLICH (24) :

$$C = kC' \frac{1}{n}$$

Dans cette formule, le coefficient k augmente quand la température critique

s'élève, alors que le coefficient $1/n$ diminue. Comme l'influence de k est prépondérante, il en résulte dans l'ensemble que la quantité de gaz fixée est proportionnelle à la température critique du gaz.

5.2. On trouve dans les études de SEN (49) d'autres aspects du même phénomène. L'auteur identifie d'abord l'état du gaz adsorbé à celui du gaz sous pression, ce qui est conforme aux données d'AMAGAT (1). Il précise aussi que l'adsorption comparée de plusieurs gaz peut être liée à la variation de la densité de ces gaz sous pression dans la couche adsorbée.

Autrement dit, il nous semble qu'une relation puisse être établie entre l'adsorption d'un gaz et sa densité.

5.3. On peut trouver confirmation de cette hypothèse dans les résultats obtenus par JONES et OUTRIDGE (32), au cours de leurs travaux dans la comparaison du mode d'adsorption des mélanges de vapeurs sur gel de silice.

Les auteurs précités ont trouvé, pour les poids (exprimés en milligrammes) de diverses vapeurs saturantes adsorbées par gramme de gel de silice, des valeurs que nous avons comparé, de notre côté, aux densités respectives des corps expérimentés. Nous avons remarqué qu'il y avait proportionnalité d'une manière régulière entre les deux grandeurs, ainsi que le montre le tableau suivant :

CORPS EXPÉRIMENTÉS	ADSORPTION	DENSITÉ (1)	ADSORPTION
			DENSITÉ
	mg par g	g par cm ³	
Hexane	0,286	0,6603	0,433
Éther.....	0,320	0,7135	0,450
Alcool.....	0,360	0,7893	0,456
Toluène.....	0,383	0,866	0,442
Eau.....	0,450	1,000	0,450
Chloroforme.....	0,638	1,4984	0,425

(1). Les densités sont mesurées à :
 20° par rapport à l'eau à 45 °C pour l'hexane, l'éther, l'alcool et le toluène ;
 1° par rapport à l'eau à 4 °C pour l'eau ;
 15° par rapport à l'eau à 4 °C pour le chloroforme.

En conclusion, on peut considérer que les volumes adsorbés supposés à l'état liquide sont constants pour un même corps adsorbant, mais, ici encore il y a lieu de souligner que ce phénomène n'est pas général, d'autres considérations entrant en jeu, telle que la polarité sur laquelle s'étaient certaines des théories dont il vient d'être fait mention.

En déduction des hypothèses et théories qui viennent d'être brièvement exposées, on voit donc que la qualité finale d'un adsorbant dépendra essentiellement de sa structure initiale et surtout du traitement d'activation qu'il aura subi, avec obtention de pores plus ou moins gros et plus ou moins nombreux.

6. ACTIVATION DES GELS DE SILICE

Il nous paraît admis que dans une masse solide, poreuse ou pulvérulente, toutes les particules ne sont pas identiques entre elles.

Mais, en outre, dans un même élément il existe des discontinuités appréciables : les arêtes et les sommets d'un cristal ne sauraient être tenus pour identiques aux points situés à l'intérieur des faces, et, sur des faces différentes la répartition des points réticulaires est également variable avec la position.

Cette hétérogénéité géométrique se traduit par des variations dans les propriétés adsorbantes.

Si dans le cas des charbons activés — outre la variation de surface — on a pu penser qu'une modification de la nature chimique de l'adsorbant pouvait se produire lors de l'activation et que le degré de pureté du carbone était ainsi lié au pouvoir adsorbant, cette explication n'est pas applicable aux gels de silice constitués par de la silice pure.

Dans ce cas, il semble donc que le grand développement de la surface interne des gels de silice ne peut être obtenu qu'en séchant le gel très progressivement. On peut se représenter qu'un séchage rapide déshydraterait d'abord la partie externe qui, en se contractant sous l'effet du séchage avec formation d'une croûte superficielle, comprimerait la partie interne — empêchant l'action en profondeur de la température — et en diminuerait par suite la porosité.

On conçoit très bien, dès lors, que pour obtenir une augmentation de la surface interne du corps adsorbant par unité de poids, il y ait lieu de procéder à un séchage progressif.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans le mécanisme expérimental de l'activation des gels de silice.

7. RÉSUMÉ DES HYPOTHÈSES ÉMISES

Dans les discussions précédentes, nous avons essayé de montrer combien est mal connu ce qui se rattache à la chimie superficielle et plus spécialement les lois régissant les phénomènes de l'adsorption.

En ce qui concerne le mécanisme des réactions, nous en sommes réduits à émettre des hypothèses plus ou moins arbitraires où une grande part est laissée à l'imagination.

Nous retiendrons de l'exposé théorique précédent les points suivants, qui nous paraissent importants :

1^o En toute hypothèse, l'adsorbé se condense en couches polymoléculaires sur l'adsorbant;

2^o L'adsorption comparée de diverses vapeurs montre que les volumes adsorbés sont en général constants pour un même adsorbant et les masses adsorbées proportionnelles à la densité de l'adsorbé;

3^o L'activation de l'adsorbant est réalisée, sans modification de sa nature chimique, par un chauffage très progressif et à température régulièrement croissante ce qui réalise un chauffage en profondeur ayant pour but de libérer les éléments de sa structure intime pour obtenir la surface la plus grande possible;

4^o En fonction de ce traitement, on peut ainsi obtenir un adsorbant particulièrement adapté à une destination particulière.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION D'UN GEL DE SILICE

1. GÉNÉRALITÉS

Nous avons déjà indiqué, au début de cet exposé, que le but poursuivi dans cette étude était la recherche d'un corps adsorbant permettant la fixation et la caractérisation de certains gaz toxiques.

On sait que le principe d'une telle opération est en général le suivant : on aspire une certaine quantité d'air, que l'on fait passer à travers un réactif convenablement choisi, qui change de couleur au contact du produit à contrôler.

L'intensité du virage est d'autant plus accusée que la quantité de ce produit ainsi mise au contact du réactif est plus élevée.

Pour une concentration donnée dans l'air ou toute autre atmosphère, il y a donc intérêt à capter la plus grande quantité possible du gaz ou de la vapeur.

A cette fin, il est recommandé d'opérer en deux temps, à savoir :

- 1° Faire passer l'atmosphère prélevée sur une substance adsorbante, qui retient le produit à détecter ou à doser;
- 2° Effectuer ensuite l'opération de détection ou de dosage sur l'adsorbant.

En effet, ce dernier a pu fixer sous une forme très condensée une quantité de produit importante, d'autant plus grande d'ailleurs que rien ne s'oppose à ce que l'on fasse traverser la substance adsorbante par un volume de prélèvement plus élevé.

Toutes autres conditions restant égales, l'accumulation sous un faible volume du produit à contrôler facilite grandement les réactions chimiques propres à la détection ou au dosage.

Comme adsorbants, on a le choix entre diverses matières telles que le granulé de charbon actif ou le gel de silice.

Ce dernier offre le gros avantage de se présenter sous la forme d'un granulé blanc. Les réactions colorées sur lesquelles la détection est basée ne sont pas gênées par le gel de silice alors qu'elles n'apparaîtraient évidemment pas sur le charbon.

Il existe des dispositifs, appelés tubes détecteurs, utilisant le gel de silice. Ce dernier finement granulé est logé dans de petits tubes cylindriques transparents, de préférence en matière plastique (plexiglas, polystyrène...).

Après avoir fait traverser ces tubes par l'air de prélèvement, on introduit directement les réactifs liquides sur le granulé de gel de silice, et l'on observe l'apparition ou non de la coloration caractéristique du produit nocif.

2. PRINCIPE DE LA PRÉPARATION DES GELS DE SILICE

Le procédé de préparation que nous avons utilisé a été inspiré par le mode opératoire décrit par PATRICK (44) pour l'obtention d'un produit poreux, dur et ayant un grand pouvoir adsorbant.

On verse une solution de silicate de soude ou de potasse dans un excès d'une solution d'un acide (sulfurique, chlorhydrique, acétique, etc.).

Au bout d'un temps plus ou moins long, variable avec les quantités de produits en présence, les concentrations, la température, etc., le mélange se prend en masse. Le gel ainsi formé devient de plus en plus ferme et atteint une certaine limite de compacité.

On découpe le gel en fragments, on le lave soigneusement par décantations successives avec l'eau distillée, chaude de préférence, jusqu'à élimination de toute trace d'acide en excès et de sel.

Puis le gel est disposé dans une étuve et séché à $+ 100^{\circ}\text{C}$.

Enfin, le gel séché est « activé » par chauffage à $350-400^{\circ}\text{C}$.

En résumé, la préparation du gel de silice comporte les opérations suivantes :

- acidification;
- gélification;
- lavage, neutralisation;
- séchage, broyage, tamisage;
- activation.

2.1. *Matières premières utilisées.*

Au cours des essais qui vont être décrits, les matières premières utilisées sont les suivantes :

- eau distillée de $\text{pH} = 5,3$ à $5,5$;
- acide sulfurique pur, $d = 1,83-1,84$ — $65-66^{\circ}$ Bé;
- silicate de sodium pur en solution, $d = 1,33$ — 36° Bé;

SiO_2 p. 100 = 19 (dosé à l'état de SiO_2).

Na_2O p. 100 = 11,17 (dosé à l'état de SO_4Na_2).

On donne dans les annexes 1 et 2 le détail des procédés de dosages.

Les chiffres trouvés permettent de déduire la formule du corps de départ, qui contient proportionnellement une plus grande quantité de silice que d'oxyde de sodium, soit :

$$1 \text{ Na}_2\text{O}, 1,75 \text{ SiO}_2 = 30,17 \text{ p. 100}$$

2.2. Acidification du silicate de soude.

On utilise un bécher en verre pyrex de 2 litres, muni d'un agitateur en verre à vitesse réglable permettant une bonne agitation. Un couvercle amovible évite les projections éventuelles de liquide et un thermomètre permet de suivre l'évolution de la température.

Dans ce vase, on dispose la solution acide, soit 450 centimètres cubes d'acide sulfurique à 21,5 Bé, on met l'agitateur en marche et chauffe à 35 °C; puis à travers le couvercle, à l'aide d'un entonnoir, on verse 450 centimètres cubes de solution de silicate de soude à 25° Bé préalablement chauffée à 35 °C. La durée de coulage demande deux minutes environ.

On maintient l'agitation pendant quinze minutes. On note, s'il y a lieu, l'augmentation de température. D'une manière générale, nous avons constaté que l'élévation de température ne dépassait jamais quelques degrés.

2.3. Gélification.

Le contenu du bécher est alors versé dans une cuvette rectangulaire en porcelaine à fond plat (320 mm × 420 mm) genre cuvette de photographie.

On laisse reposer à la température du laboratoire, et on recouvre d'une feuille de papier-filtre pour empêcher la chute des poussières. Nous avons observé en effet que la présence des poussières accélérât la gélification. Au bout d'un temps plus ou moins long, environ une heure, on constate que le liquide devient trouble, puis se prend en masse à la manière d'une gelée de gélatine.

Cette masse durcit peu à peu. Après cinq heures environ, le mélange ne semble plus durcir. La compacité du gel est déterminée très grossièrement par pression du doigt. D'autre part, on constate à ce moment une exsudation du liquide qui imprègne le gel.

Cette compacité est variable avec les dilutions des solutions de silicate et d'acide en présence. Elle diminue au fur et à mesure que les dilutions augmentent.

2.4. Lavage. Neutralisation.

A l'aide d'une spatule en porcelaine, on fractionne alors le gel en fragments de 5 centimètres de côté environ, que l'on dispose dans une capsule de 5 litres. On recouvre avec 2 litres d'eau distillée à 50 °C et, en agitant à la main, on casse les gros morceaux de gel, de manière à les réduire en fragments de 1 centimètre de côté environ.

Au bout de dix à quinze minutes d'agitation, on laisse reposer le gel et on décante l'eau de lavage.

On remet sur le gel 2 litres d'eau à 50 °C, puis on agite, décante, remplace par deux nouveaux litres d'eau à 50 °C, laisse au repos pendant quinze minutes et décante.

L'opération est ainsi recommencée jusqu'à ce que l'eau de décantation ne soit plus acide à l'hélianthine. Nous avons vérifié que la neutralité à l'hélianthine correspondait sensiblement à l'absence de précipitation de l'ion sulfate en présence de chlorure de baryum.

La quantité totale d'eau utilisée pour le lavage atteint environ 30 litres.

Après la dernière décantation, le gel égoutté renferme alors sensiblement 90 p. 100 d'humidité (90 p. 100 d'eau et 10 p. 100 de matière sèche).

2.5. *Séchage. Broyage. Tamisage.*

Le gel est alors placé dans un cristalliseur en verre de forme basse et de 270 millimètres de diamètre, disposé dans une étuve électrique à 100 °C et recouvert d'une feuille de papier-filtre pour éviter toute souillure du produit.

Nous avons constaté, dans ces conditions, que la température de l'étuve se maintient au-dessous de 100 °C pendant dix-huit à vingt heures, jusqu'au départ de la majeure partie de l'humidité.

Puis la température monte à 100 °C; celle-ci est maintenue pendant deux heures pour parfaire le séchage.

Au sortir de l'étuve et après complet refroidissement, le gel est broyé au mortier de verre et tamisé de manière à rassembler les portions passant au tamis module 29 et celles ne passant pas au tamis module 26, seules utilisées pour le contrôle (*).

La portion retenue par le tamis module 29 est concassée de nouveau au mortier et tamisée pour être incorporée à la fraction qui sert aux essais.

2.6. *Activation.*

Le granulé est alors disposé dans des boîtes de Pétri munies de leur couvercle et placées à l'intérieur d'un four électrique chauffé à 200 °C.

Au bout de cinq heures — temps suffisant pour obtenir la constance de poids du gel — on laisse la température s'abaisser à 100-120 °C et le granulé est immédiatement placé dans un dessiccateur sous vide potassique.

3. CONTRÔLE DU POUVOIR ADSORBANT

Pour que l'exécution de cette mesure soit comparable dans le temps et d'un échantillon de gel de silice à un autre, il est nécessaire de pouvoir créer une atmosphère de concentration entretenue permettant d'opérer ce contrôle dans des conditions identiques.

3.1. *Réalisation d'une atmosphère entretenue.*

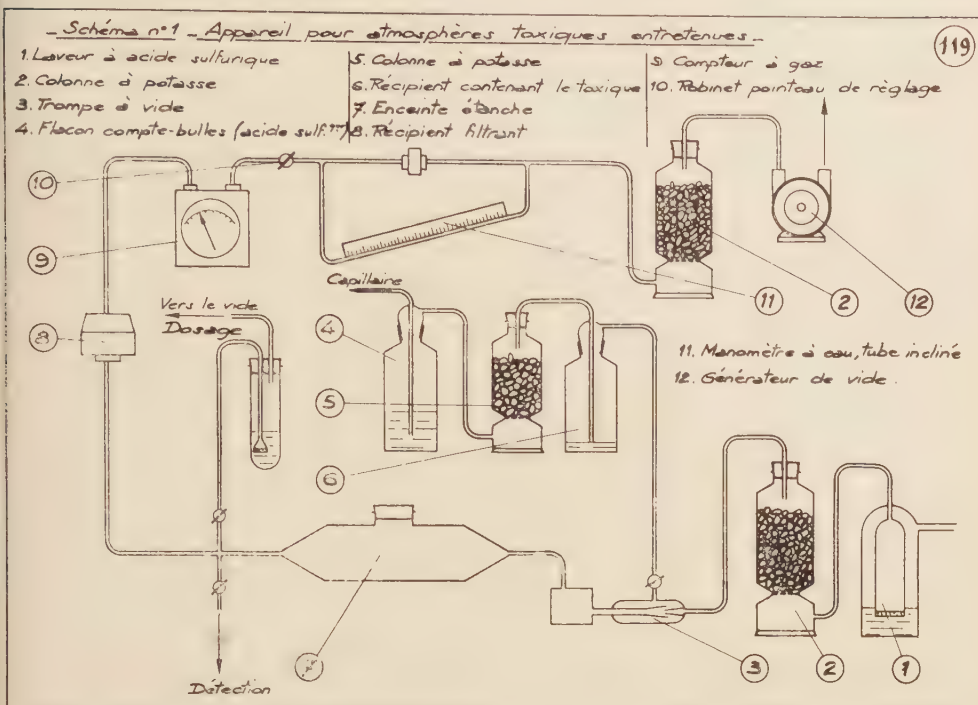
Le problème technique posé est celui de l'obtention d'une atmosphère toxique suffisamment stable et constante pour que la concentration ne varie pas pendant les essais ni pendant les prélèvements consécutifs destinés à contrôler cette concentration.

Nous avons conçu un appareil générateur permettant de créer et d'entretenir des atmosphères de concentration constante dans une chambre dynamique (22).

Son principe est celui d'une trompe à eau ordinaire utilisant la dilution, dans des limites très variables, d'un débit d'air chargé de toxique.

(*) Nous avons employé des tamis normalisés suivant les Normes françaises NF-XII-501 et P. 18.304 admises par le Comité de Normalisation international.

Le schéma n° 1 permet de suivre la description ci-après :



1. Un flacon laveur avec plaque de verre fritté renfermant de l'acide sulfurique;
2. Une colonne desséchante remplie de pastilles de potasse;
3. Une trompe à vide (mélangeur air-toxique);
4. Un flacon compte-bulles contenant de l'acide sulfurique et portant un tube capillaire calibré;
5. Un tube desséchant rempli de pastilles de potasse;
6. Un tube spécial contenant de l'ypérite^(*) pure maintenue à $+40^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ immergé dans un récipient contenant du diéthylène glycol disposé sur un agitateur électromagnétique chauffant avec régulateur automatique à impulsions.

Le mélange air-toxique issu de la trompe traverse :

7. Une enceinte étanche portant à sa sortie un système de prélèvement d'air destiné au dosage de l'atmosphère;
8. Un récipient filtrant contenant du charbon actif destiné à arrêter le toxique;
9. Un compteur à gaz classique;
10. Un robinet pointeau de réglage;
11. Un manomètre à eau à tube incliné;
12. Un générateur de vide : groupe électro-pompe par exemple.

L'appareillage est en verre.

Le détail du montage pour la production de la vapeur toxique est le suivant : le tube spécial contient l'ypérite effleurée par la tubulure de sortie raccordée à l'ajutage portant le robinet de la trompe à vide.

(*) Nom chimique : sulfure de bis(chloro-2 éthyle).

L'appareil fonctionne en dépression : le passage de l'air dans le circuit central de la trompe crée une légère dépression dans le circuit toxique, où l'air aspiré passe par un capillaire, le flacon compte-bulles, le tube desséchant, puis lèche la solution toxique et vient se mélanger à l'air du circuit.

Un bon brassage de l'atmosphère est assuré par la forme même de la trompe. Le débit d'air total est maintenu constant et fixé arbitrairement (4 à 6 litres/mn).

Le circuit toxique est commandé par le tube capillaire qui donne une concentration constante pour le toxique maintenu à une température égale. Nous avons fait varier cette concentration de 1 à 2 milligrammes par mètre cube dans nos différents essais.

Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre dans l'appareil est de l'ordre de dix minutes.

Au moment des prélèvements d'atmosphère pour dosage, il est indispensable de rétablir le débit d'air total en vérifiant le débitmètre qui se trouve dérégulé par le prélèvement.

Pour effectuer un dosage d'atmosphère, on utilise un tube à tubulure plongeante portant une plaque de verre fritté et contenant le liquide destiné à capter le toxique.

Ce dernier est aspiré à un débit connu (4 litres/heure environ), au moyen d'un système à vide : fontaine de Mariotte, pompe.

Le contrôle de la teneur en ypérite des atmosphères est obtenu par une méthode de microdosage colorimétrique, dont l'exposé fait l'objet de l'Annexe 3.

3.2. Réaction de détection.

Le test retenu pour le contrôle du pouvoir adsorbant est celui de la détection de l'ypérite en chambre dynamique.

D'après les conclusions d'un travail analytique reproduit dans l'Annexe 4, le procédé utilisé consiste à capter l'ypérite sur gel de silice préalablement imprégné avec la solution suivante :

Chlorure d'or.....	0,7 g
Chlorure d'aluminium.....	0,4 g
Perchlorate de sodium.....	1,5 g
Perchlorate de calcium.....	1,5 g
Eau bidistillée Q.S.P.	100 cm ³

On ajoute un même poids de gel de silice au poids de la solution d'imprégnation. On mélange intimement et sèche sous vide potassique. Le gel sec doit avoir une couleur jaune clair pâle; quelques grains de couleur foncée indiquent un début de décomposition, due à des impuretés organiques dans le gel ou la solution.

Le gel ainsi imprégné est tassé dans un petit tube de verre (diamètre 3 mm, longueur 40 mm) entre deux tampons de tissu de gaze en coton maintenus en place par deux pinces formant ressort.

Le prélèvement d'air s'obtient à l'aide d'une pompe à main en matière plastique, à simple effet, fonctionnant en aspiration.

Dans l'orifice d'entrée de la pompe, on introduit d'une manière amovible le tube détecteur dont la préparation vient d'être décrite. Après aspiration d'un certain volume d'atmosphère ypéritée, dont la concentration est connue

par dosage, on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution aqueuse de Chloramine T à 1 p. 100 (*).

Le liquide imprègne alors le gel de silice, et au contact du composé d'addition incolore dans lequel l'or est directement lié au soufre, la présence de chloramine T fait apparaître un anneau orangé spécifique de l'ypérite.

Comparativement à cette mesure du pouvoir adsorbant, nous avons préparé une série de tubes témoins, dans lesquels on a fixé *in vitro* (**) sur le granulé imprégné des quantités connues et décroissantes d'ypérite, ceci pour déterminer le seuil de sensibilité de la réaction.

On a observé un virage encore visible à l'œil, en présence d'une quantité absolue d'ypérite voisine de 2 microgrammes, soit 2 millièmes de milligrammes.

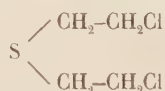
En conséquence, nous avons cherché à obtenir le même résultat, en opérant par adsorption directe de l'ypérite vapeur dans l'appareil générateur d'atmosphère toxique précédemment décrit (chapitre III, paragraphe 3.1).

Jusqu'alors aucun des nombreux échantillons de gels de silice en provenance de firmes françaises ou étrangères, de même que le produit que nous avons préparé suivant la technique exposée par PATRICK (44), ne nous ont permis d'atteindre le critère recherché, c'est-à-dire l'adsorption totale de 2 microgrammes d'ypérite contenus dans de l'air à une concentration de 1 à 2 milligrammes par mètre cube.

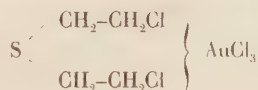
3.3. Hypothèse des transformations chimiques.

Le rôle des composants chimiques dans le mécanisme de la détection reste complexe.

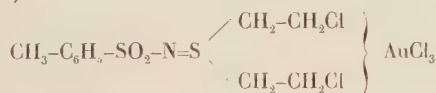
Le sulfure de bis(chloro-2-éthyle) ou ypérite, qui est son nom militaire en France, répond à la constitution suivante :



Ce corps réagit avec le chlorure d'or pour donner le composé d'addition :



lequel, par condensation avec la chloramine T — sans doute favorisée par le chlorure d'aluminium — permet la formation de la N-p-tolyl-sulfonyl sulfilimine de S,S bis(chloro-2-éthyle):



Le perchlorate de sodium, associé à celui de calcium, semble agir comme oxydant pour la stabilisation du chlorure d'or.

Si nous avons pu établir que l'apparition de la coloration rouge sur le complexe

(*) $\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2\text{--N--Cl}$ (sel de sodium de la toluène sulfone chloramine).

\Na

(**) *In vitro* signifie dans le verre. Cette expression désigne toute réaction qui se fait en dehors de l'organisme (dans des tubes à essais, des éprouvettes, etc.).

ypérite-chlorure d'or est due à la présence de la chloramine T, nous avons remarqué aussi que :

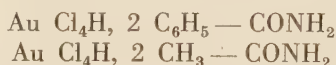
— en l'absence d'ypérite, cette amine réagit *lentement* sur le chlorure d'or pour donner un composé orangé;

— en présence d'ypérite, la réaction est *instantanée*, ce qui laisse penser que l'ypérite posséderait dans ce cas particulier un certain pouvoir catalytique.

A l'appui de ces constatations, on peut citer les travaux de FRANKLIN (23) qui a étudié la préparation des sels métalliques de certaines amines et en particulier les combinaisons de la chloramine T avec les sels de cuivre et de thallium.

De leur côté, KHARASH et ISBELL (33) ont montré que le chlorure d'or réagit avec les dérivés aromatiques en donnant des composés organo métalliques mixtes du type $R-AuCl^2$ (R étant le radical aromatique).

D'autres combinaisons moléculaires, signalées par FRICKE et RUSCHHAUPT (25) ont été obtenues sous la forme de cristaux jaunes par action de l'acide auri-chlorhydrique sur la benzamide ou l'acétamide, ce sont :



4. MÉTHODES DE PURIFICATION DU GEL DE SILICE

Certains gels de silice, après imprégnation, ayant présenté des teintes différentes — particularité déjà signalée — allant du jaune clair au marron plus ou moins foncé, nous avons pensé que le degré de pureté du gel pouvait être mis en cause et nous avons cherché en conséquence à purifier ce dernier.

Trois procédés ont été examinés successivement en vue d'obtenir un gel de couleur jaune clair après imprégnation et séchage.

4.1. Procédé de GEHAUF.

Selon GEHAUF (27), le gel de silice contient d'ordinaire des traces de fer et d'acide libre. On sépare les traces de fer par chauffage au reflux avec l'acide chlorhydrique, et on élimine l'acide par lavage à l'eau distillée bouillante. On sèche à 110 °C et on active par chauffage à 200 °C.

4.2. Procédé de YOE.

D'après YOE (54), on procède de la façon suivante : on traite le gel de silice à l'acide nitrique (qualité : pour toxicologie) sous vive agitation au bain-marie bouillant. On lave par décantation à l'eau distillée bouillante en agitant mécaniquement. On chauffe à l'étuve à 140 °C pendant quatorze heures.

4.3. Procédé de SHEPHERD.

Enfin, une autre méthode de purification par l'acide nitrique est décrite par SHEPHERD (50).

Elle consiste à traiter le gel par l'acide nitrique ($d = 1,42$) au bain-marie. On laisse digérer pendant une semaine en maintenant un courant de vapeur pour agiter le bain.

On enlève l'acide au moyen d'un filtre à immersion puis on lave le gel à l'eau distillée, en espaçant progressivement le nombre des lavages journaliers. La durée

complète du traitement atteint un mois. On sèche à 100 °C, on active à 320 °C pendant trois jours.

Ces différents traitements ont pour but d'éliminer toutes les impuretés susceptibles de réduire le chlorure d'or; ils sont longs et fastidieux mais nous avons pensé qu'il était intéressant d'exécuter cette purification pour obtenir le critérium de pureté recherché.

Si les essais de contrôle du pouvoir adsorbant n'ont pas donné de meilleurs résultats sur les gels de silice avant ou après purification, c'est alors, à notre avis, une question de structure du gel qui entre en jeu.

Dans ces conditions, nous avons été amenés à entreprendre l'étude systématique des différentes conditions opératoires pour atteindre le but poursuivi.

5. EXAMEN DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Cette partie de l'étude comporte la recherche des conditions optima de préparation du gel de silice présentant un pouvoir adsorbant en phase gazeuse au moins égal à celui obtenu *in vitro* et suivant le processus de mesure déjà exposé (chap. III, § 3.2).

Les conditions opératoires que nous avons entrepris de passer successivement en revue sont les suivantes :

- concentration des solutions;
- température d'acidification;
- pH du milieu réactionnel;
- temps de gélification;
- pH de l'eau de lavage;
- température de l'activation.

Il est entendu que pour chaque série d'essais, on fera seulement varier un facteur à la fois, toutes les autres conditions étant égales, et que dans l'essai suivant on tiendra compte des résultats acquis au cours de l'essai précédent.

5.1. *Influence de la concentration des solutions.*

Dans son étude sur les gels de silice fortement adsorbants, préparés à partir de silicate de cuivre, DE CASTRO (9) a observé que la capacité d'adsorption des gels est plus grande quand on emploie une solution acide de concentration plus élevée vis-à-vis de la solution de silicate de soude.

Ce fait mérite d'être examiné de plus près, car il se trouve tout juste à l'inverse des proportions préconisées par PATRICK (déjà cité), dont nous avons suivi le mode opératoire dans ses grandes lignes.

Dans le tableau I, on a rassemblé trois séries d'essais, différents entre eux par les proportions respectives des produits mis en œuvre :

a. Dans les essais 5 à 10, on a fait varier la concentration de l'acide sulfurique dans le sens de l'augmentation, celle du silicate de soude étant maintenue constante;

b. Dans les essais 11 et 12, la concentration choisie de l'acide sulfurique — inférieure à celle retenue dans les essais 5 à 10 — est restée inchangée, alors que celle du silicate de soude est réduite;

c. Dans les essais 13 à 15, la concentration choisie de l'acide sulfurique — inférieure à celle retenue dans les essais 11 et 12 — est maintenue constante, celle du silicate de soude est diminuée.

Les réactifs ont été mélangés à volumes égaux.

Les autres conditions opératoires sont les suivantes :

- température + 35 °C;
- temps de gélification : 5 heures;
- lavage à l'eau distillée à + 50 °C;
- durée de l'activation : 5 heures à 200 °C.

Les résultats sont consignés ci-dessous :

TABLEAU 1
Influence de la concentration des solutions

ÉCHANTILLON N°	CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE		CONCENTRATION DU SILICATE DE SOUDE		CONTRÔLE DU POUVOIR ADSORBANT (*)	TEINTE DU GRANULE APRÈS DÉTECTION (*)
	Degré Bé	g/l	Degré Bé	g/l		
5.....	21,5	288	25	240	0	Jaunissement.
6.....	23	308	—	—	0	<i>Idem.</i>
7.....	25	349	—	—	0	Pas de jaunissement.
8.....	27	382	—	—	+	<i>Idem.</i>
9.....	30	442	—	—	+	<i>Idem.</i>
10.....	32	486	—	—	++	<i>Idem.</i>
11.....	30	442	23	215	++	Pas de jaunissement.
12.....	—	—	21,5	197	+	<i>Idem.</i>
13.....	27	382	23	215	+	Pas de jaunissement.
14.....	—	—	21,5	197	+	<i>Idem.</i>
15.....	—	—	20	183	++	<i>Idem.</i>

(*) Légende :

Détection négative : 0.

Détection faiblement positive (seuil) : +.

Détection positive ++.

Détection fortement positive : +++.

«Jaunissement» : Ce terme se rapporte à la réaction déjà signalée (chap. III, § 3.3) correspondant à l'action de la chloramine T sur le chlorure d'or. La vitesse de cette réaction, qui est faible à l'origine se trouve augmentée dans de grandes proportions; à notre avis, ce fait peut être attribué à «l'état de surface», du gel porteur des sels métalliques qui s'y trouvent déposés à l'état fortement divisé.

«Non jaunissent» : Dans ce cas l'état de surface ne catalyse pas la réaction de formation du composé orange et aucune coloration n'apparaît sur le gel de silice.

Il ressort de l'examen des résultats présentés que trois possibilités s'offrent pour le choix des concentrations respectives des produits réactionnels, à savoir :

	Acide sulfurique	Silicate de soude
1 ^{re}	32° Bé	25° Bé
2 ^e	30° Bé	23° Bé
3 ^e	27° Bé	20° Bé

Nous pensons que la préférence doit être donnée aux concentrations respectivement les plus faibles, soit 27° Bé (382 g/l) pour l'acide sulfurique et 20° Bé (183 g/l) pour le silicate de soude.

5.2. Influence de la température d'acidification.

Ce facteur a été étudié par HURD et ses collaborateurs (30) en préparant des gels de silice par mélange de solution de silicate de soude et d'acides faibles (acides acétique, citrique, succinique et tartrique) à des températures variables.

Nous avons suivi un plan de travail très voisin, en opérant avec un acide fort (acide sulfurique) ce qui nous a permis d'observer qu'une température plus élevée conduisait à la formation d'un gel à pores de plus en plus en fins.

Par déduction, il nous a semblé qu'une température plus basse aurait l'effet inverse, soit l'obtention d'un gel correspondant à la porosité recherchée, c'est-à-dire macroporeux.

Les chiffres rassemblés dans le tableau II confirment cette hypothèse.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre.....	300 cm ³
Silicate de soude à 20° Bé, 183 g/litre.....	300 cm ³
Temps de gélification.....	5 heures
Lavage à l'eau distillée.....	à + 50 °C
Durée de l'activation.....	5 heures à 200 °C

TABLEAU II
Influence de la température d'acidification

ÉCHANTILLON n°	TEMPÉRATURE D'ACIDIFICATION	CONTROLE du POUVOIR ADSORBANT	TEINTE DU GRANULÉ APRÈS DÉTECTION
	dégré		
16.....	10	0	Jaunissement.
17.....	12	0	<i>Idem.</i>
18.....	15	+	Pas de jaunissement.
19.....	18	+	<i>Idem.</i>
20.....	20		<i>Idem.</i>
21.....	22	0	Jaunissement.
22.....	25	0	<i>Idem.</i>
23.....	28	0	<i>Idem.</i>

Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par DE CASTRO (déjà cité) qui avait montré le pouvoir adsorbant augmente si on opère avec de l'acide chlorhydrique à froid, alors qu'il diminue si l'acide est employé chaud ou bouillant.

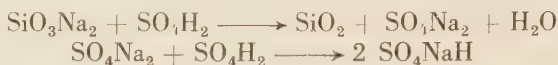
5.3. Influence du pH du milieu réactionnel.

On sait que le temps nécessaire à la formation d'un gel d'acide silicique dépend d'abord de la concentration des solutions réagissantes et surtout du taux de silice, de la température d'acidification et de la concentration en ion hydrogène, c'est-à-dire du pH dans le milieu réactionnel.

Nous avons passé en revue l'influence des deux premiers facteurs et déterminé leur valeur, examinons maintenant l'importance du pH.

Cette détermination permettra, en quelque sorte, de régler les quantités respectives d'acide et de sel basique à mettre en jeu en fonction de leur concentration initiale.

A l'origine, nous avons pensé qu'en présence d'un acide fort comme l'acide sulfurique, le pH du milieu réactionnel resterait pratiquement constant, ceci étant dû à l'effet tampon du mélange des deux sulfates neutre et acide formés au cours de la réaction avec le silicate de soude, suivant l'équation :



et faisant suite à cette idée, le pH seul interviendrait dans le temps nécessaire à la gélification de l'ensemble.

Nous verrons ultérieurement que cette hypothèse n'est pas confirmée par les faits expérimentaux et qu'en fait les deux variables (pH et temps de gélification) ont leur importance propre sur la qualité du produit final.

Dans la série des essais rassemblés dans le tableau III, nous avons fait varier les quantités de silicate de soude additionnées à la même quantité d'acide sulfurique et partant la valeur du pH.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre :	300 cm ³
Température d'acidification	+ 18 °C
Temps de gélification	5 heures
Lavage à l'eau distillée	à + 50 °C
Durée de l'activation	5 heures à 200 °C

TABLEAU III
Influence du pH du milieu réactionnel

ÉCHANTILSON N°	ACIDE SULFURIQUE à 382 g/l	SILICATE DE SOUDE à 183 g/l	VALEUR du pH	CONTRÔLE DU POUVOIR adsorbant	TEINTE DU GRANULÉ APRÈS DÉTECTION
	cm ³	cm ³			
24.....	300	1117	3,0	0	Jaunissement.
25.....	—	1129	3,5	+	Pas de jaunissement.
26.....	—	1129,5	3,7	+	<i>Idem.</i>
27.....	—	1130	4,0	+	<i>Idem.</i>
28.....	—	1131	4,5	0	Jaunissement.
29.....	—	1132	5,0	0	<i>Idem.</i>

Pratiquement, toutes les déterminations de pH ont pu être exécutées au moyen d'un jeu d'électrodes plongeantes blindées permettant la mesure à distance, relié par un câble coaxial à un pHmètre « Adsul », type labo à lecture directe.

Les quelques essais ci-dessus mentionnés, effectués en mesurant l'évolution du pH en fonction de la quantité de solution de silicate de soude ajoutée, ont montré que l'on pouvait s'arrêter à des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 4, à la valeur intermédiaire 3,7 par exemple; ce qui correspond à 1130 centimètres cubes environ (4 volumes) de silicate de soude à 20° Bé, 183 g/litre, par rapport à 300 centimètres cubes (1 volume) d'acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre.

Des résultats très comparables sont donnés par de nombreux auteurs intéressés par cette étude et qui donnent des valeurs de pH voisines entre elles pour la floculation des gels : 3,5 pour NEIMARK (41), 3 à 3,5 d'après HAZEL (28), 4 selon HIGUCHI (29).

5.4. Influence du temps de gélification.

Selon HURD (31), les facteurs qui commandent le temps de gélification sont la concentration en silice, la température, l'acide employé, le pH et la concentration des autres produits en présence.

Nous avons examiné, dans les paragraphes précédents, quelques-uns de ces facteurs; il nous reste à étudier l'influence de la température et celle de la concentration des produits secondaires.

MASCHKE (40) avait déjà observé en 1872 qu'une augmentation de température accélérât la précipitation des gels de silice.

Si FELS et FIRTH (17) n'ont pas réussi à établir une relation bien définie entre la température et le temps de gélification, de leur côté HURD et MILLER (30) ont démontré que l'effet de la température varie en sens inverse du temps de gélification des gels préparés par mélange d'une solution de silicate de soude et d'acide acétique, pour un rapport $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ déterminé.

Un autre auteur, BATCHELOR (3), a étudié le temps de gélification à différentes températures (de 20° à 80 °C) et a montré que les changements de pH observés sont indépendants de la formation du gel, ainsi que des variations de concentration.

Enfin, la présence de sels résiduels a peu d'influence sur le temps de gélification. Les auteurs déjà cités (30) ont trouvé par exemple qu'une concentration en sulfate de soude de 142 grammes par litre de mélange ne diminue que de 20 p. 100 environ le temps de gélification.

Dans la série d'essais que concrétise le tableau IV, nous avons fait varier le temps de gélification, les autres facteurs de la réaction déjà étudiés restant les mêmes, c'est-à-dire :

Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre.....	300 cm ³
Silicate de soude à 20° Bé, 183 g/litre.....	1130 cm ³
Température d'acidification.....	+ 18 °C
pH.....	3,7
Lavage à l'eau distillée.....	à + 50 °C
Durée de l'activation.....	5 heures à 200 °C

TABLEAU IV

Influence du temps de gélification

ÉCHANTILLON N°	TEMPS DE GÉLIFICATION	CONTRÔLE DU POUVOIR adsorbant	TEINTE DU GRANULÉ APRÈS DÉTECTION
	heures		
30.....	120	0	Jaunissement très rapide.
31.....	72	0	<i>Idem.</i>
32.....	48	0	Jaunissement rapide.
33.....	24	0	<i>Idem.</i>
34.....	20	0	Jaunissement lent.
35.....	15	++	Pas de jaunissement.
36.....	10	+	<i>Idem.</i>
37.....	5	0	Jaunissement lent.

L'examen du tableau montre que le granulé imprégné par la solution des sels métalliques accusait une teinte jaune de plus en plus foncée, fonction du temps de gélification.

En fait, le temps de gélification, joint aux autres conditions déjà précisées, c'est-à-dire :

- la concentration des solutions en présence;
- la température d'acidification;
- le pH du milieu réactionnel;

semble primordial pour la préparation du granulé adsorbant recherché, puisque le gel de silice qui porte le n° 35 a montré un pouvoir d'adsorption qu'aucun des gels précédents ne possédait.

5.5. *Influence du pH de l'eau de lavage.*

Par définition, un gel est constitué par une substance poreuse, c'est-à-dire qu'il se laisse traverser par le liquide qui l'imbibe, ce passage étant le plus souvent très lent.

Si l'on admet théoriquement que le gel est constitué par un assemblage de canaux de forme régulière et isolés les uns des autres — ce qui nous semble une image très imparfaite — il est beaucoup plus certain qu'il puisse s'identifier davantage à une éponge, dans laquelle tous les canaux sont tellement enchevêtrés qu'il est impossible de définir un canal, et plus encore d'évaluer son diamètre.

En s'appuyant sur les résultats de son étude sur les gels de silice à l'ultramicroscope, ZSIGMONDY (55) peut conclure que les capillaires de l'adsorbant sont beaucoup plus petits que l'on avait supposé à l'origine.

Si on admet la validité de l'hypothèse des lois de la capillarité pour des capillaires extrêmement fins, le même auteur a calculé que le diamètre des pores est d'environ $5 \mu\mu$, soit $5 \times 10^{-6} \mu$ (micron ou millième de millimètre).

D'une manière générale, on peut dire qu'un gel possède une structure ultramicroscopique extrêmement fine, même lorsque le gel est dit « macroporeux ».

A titre indicatif, NEIMARK (41) a déterminé la porosité d'un gel d'après l'adsorption de l'alcool méthylique. Il a trouvé des valeurs voisines de 0,33 centimètre cube par gramme, si on utilise pour le lavage de l'eau distillée ou acidulée (pH = 3 à 5) et $0,60 \text{ cm}^3$ par gramme si l'eau de lavage est alcaline (pH = 8 à 10).

Si on opère par adsorption du benzène, comme KHARMANDAR'YAN (34), les résultats sont tout différents : le gel de silice lavé avec un acide possède un pouvoir d'adsorption plus grand que celui lavé avec une base.

Ces résultats divergents n'ont qu'une valeur d'information; ils montrent cependant, si on les tient pour exacts, la sélectivité différentielle des deux solvants (alcool méthylique, benzène) vis-à-vis d'un même adsorbant. Ce fait semble imputable à la série chimique différente à laquelle sont rattachés les deux corps (combinaisons à chaîne ouverte et à chaîne fermée), et surtout aux questions de polarité.

Mais le contrôle du pouvoir adsorbant que nous appliquons étant bien particulier, les travaux des auteurs précédents ne peuvent utilement orienter nos recherches.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre.....	300 cm ³
Silicate de soude à 20° Bé, 183 g/litre.....	1 130 cm ³
Température d'acidification.....	+ 18 °C
pH.....	3,7
Temps de gélification.....	15 heures
Durée de l'activation.....	5 heures à 200 °C

Le tableau V matérialise nos essais sous la forme des résultats suivants :

TABLEAU V
Influence du pH de l'eau de lavage

ÉCHANTILLON N°	EAU DE LAVAGE VOLUME D'ACIDE OU DE BASE ajouté par litre d'eau	pH DE L'EAU	CONTRÔLE DU POUVOIR adsorbant	TEINTE DU GRANULÉ APRÈS DÉTECTION
	cm ³			
38.....	1,6 cm ³ SO ⁴ H ² N.	2	0	Jaunissement raoidé.
39.....	2,0 SO ⁴ H ² N/10.	3	0	<i>Idem.</i>
40.....	0,4 SO ⁴ H ² N/10.	4	+	Jaunissement lent.
41.....	Eau distillée	5	+	<i>Idem.</i>
42.....	0,3 cm ³ NH ⁴ OH N/100.	6	+	<i>Idem.</i>
43.....	1,0 NH ⁴ OH N/100.	7	+	<i>Idem.</i>
44.....	1,8 NH ⁴ OH N/100.	8	++	Pas de Jaunissement.
45.....	0,7 NH ⁴ OH N/10.	9	+++	<i>Idem.</i>
46.....	9,5 NH ⁴ OH N/10.	10	++	<i>Idem.</i>

Il ressort des résultats concrétisés dans le tableau V, que le pH de l'eau employée pour le lavage du gel doit être égal à 9.

5.6. Influence de la température de l'activation.

Les derniers essais font apparaître le peu d'importance de ce dernier facteur, puisque le gel précédent n° 45 a subi une activation pendant cinq heures à 200 °C et qu'après ce traitement, nous avons pu chiffrer son pouvoir adsorbant en phase gazeuse : il est égal à 2 microgrammes absolus, soit la même valeur que celle trouvée *in vitro*.

En conséquence, nous avons simplement cherché à diminuer la durée de l'activation en augmentant la température; nous avons ainsi déterminé la valeur absolue de l'adsorption à partir d'une durée d'activation fixée à trois heures.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g/litre.....	300 cm ³
Silicate de soude à 20° Bé, 183 g/litre.....	1 130 cm ³
Température d'acidification.....	+ 18 °C
pH.....	3,7
Temps de gélification.....	15 heures
Lavage à l'eau distillée à + 18 °C et pH.....	9

On introduit le gel dans le four et on procède à la mise en marche de ce dernier.

TABLEAU VI

Influence de la température de l'activation

ÉCHANTILLON N°	TEMPÉRATURE D'ACTIVATION	CONTRÔLE DU POUVOIR adsorbant	TEINTE DU GRANULÉ APRÈS DÉTECTION
	degrés		
47.....	300	+	Pas de jaunissement.
48.....	350	+	<i>Idem.</i>
49.....	400	++	<i>Idem.</i>
50.....	450	++	<i>Idem.</i>
51.....	500	+	<i>Idem.</i>
52.....	600	0	Jaunissement rapide.
53.....	700	0	<i>Idem.</i>

L'examen du tableau fait ressortir que l'on peut opérer à une température de 400-450 °C pendant trois heures.

* * *

Avant de donner d'une manière détaillée le mode opératoire adopté pour la préparation du gel de silice de qualité spéciale, il nous semble opportun de présenter sous la forme d'un tableau synoptique les conditions respectives des deux techniques :

1° Le procédé initial, pour lequel on s'est inspiré du mode opératoire décrit par PATRICK (déjà cité);

2° Le procédé mis au point au cours de l'étude des conditions opératoires que nous venons d'examiner.

TABLEAU VII

Comparaison des conditions opératoires des deux procédés

PROCÉDÉ INITIAL	PROCÉDÉ ADOPTÉ
Acide sulfurique à 21,5° Bé, 288 g par litre : 450 cm ³ .	Acide sulfurique à 27° Bé, 382 g par litre : 300 cm ³ .
Silicate de soude à 25° Bé, 240 g par litre : 450 cm ³ .	Silicate de soude à 20° Bé, 183 g par litre : 1130 cm ³ .
Température : + 35 °C.	Température : + 18 °C.
Pas de contrôle de pH.	pH = 3,7.
Temps de gélification : 5 heures.	Temps de gélification : 15 heures.
Lavage à l'eau distillée à + 50 °C.	Lavage à l'eau distillée à 18 °C et à pH = 9.
Durée de l'activation : 5 h à 200 °C.	Durée de l'activation : 3 h à 450 °C.

6. MODE OPÉRATOIRE ADOPTÉ

6.1. *Le matériel nécessaire à l'échelle du laboratoire est le suivant :*

Un récipient en verre Pyrex de 3 litres;

Un agitateur électromécanique à vitesse réglable;

Un thermomètre industriel à $-5^{\circ} + 60^{\circ}\text{C}$;

Une capsule métallique ou émaillée de grande capacité contenant de l'eau glacée pour assurer le refroidissement des produits en réaction;

Une ampoule à robinet de 1 litre;

Un jeu d'électrodes plongeantes blindées pour mesure du pH à distance relié par un câble coaxial à un phmètre à lecture directe.

Le phmètre « Adsul » type labo à lecture directe a servi à tous les essais.

Une cuvette rectangulaire 320 mm $\times$ 420 mm à fond plat en porcelaine.

Les matières premières employées sont celles décrites au paragraphe 2.1.

6.2. *La marche d'une opération est indiquée ci-dessous.*

On place dans un bécher 300 centimètres cubes d'acide sulfurique à 27° Bé ($d = 1,23$) puis au moyen de l'ampoule à robinet, on verse lentement la solution de silicate de soude à 20° Bé ($d = 1,16$) en maintenant la température entre 17 et 19 °C.

Pour que la température ne dépasse pas 20 °C, on est obligé d'ajouter de temps en temps un peu de glace dans l'eau de refroidissement du bécher.

On suit l'évolution de la valeur du pH sur le cadran de l'appareil placé à proximité et on arrête l'addition de silicate de soude lorsque cette valeur atteint 3,7. Il faut environ 1 130 centimètres cubes de silicate; la durée de cette opération exige une heure environ.

À défaut de phmètre, on peut utiliser à la rigueur les papiers indicateurs de pH, mais ils ne permettent pas l'obtention de mesures aussi précises.

On agite encore quelques minutes pour homogénéiser les deux solutions, puis on coule le mélange dans une cuvette rectangulaire préalablement lavée à l'eau distillée. On recouvre d'une feuille de papier filtre pour empêcher la chute des poussières.

Le temps de congélation demande cinq à six heures, puis on laisse au repos dix à douze heures; on admet un temps de gélification moyen de quinze heures.

À l'aide d'une spatule en porcelaine, on fractionne alors le gel en fragments de 5 centimètres de côté environ, que l'on dispose dans une terrine de 5 litres en grès vernissé intérieurement. On recouvre avec 2 litres d'eau distillée, utilisée à la température ordinaire, et rendue alcaline (pH $\approx$ 9) par addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

En agitant à la main, on casse les gros morceaux de gel, de manière à les réduire en fragments de 1 centimètre de côté environ. Au bout de dix à quinze minutes d'agitation, on laisse reposer le gel et on décante l'eau de lavage.

On répète cette opération jusqu'à ce que l'eau de lavage ait atteint un pH de 8, valeur mesurée au moyen de l'indicateur universel R.A.L. en solution. Il faut une moyenne de 12 lavages de 2 litres chacun d'eau distillée pour traiter 50 grammes de gel considéré à l'état sec.

On procède ensuite à un lavage à l'eau distillée neutre que l'on répète quatre ou cinq fois pour enlever l'excès d'ammoniaque dans le gel.

On dispose le gel égoutté dans un cristalliseur de 3 litres que l'on place dans une étuve à 110 °C, et on sèche à poids constant jusqu'à l'obtention de petits morceaux très durs pouvant rayer le verre. Cette opération demande de douze à quinze heures.

Le gel est ensuite broyé au mortier de verre et tamisé de manière à conserver la fraction passant au tamis module 29 et refusée au tamis module 26^(*).

On procède à un lavage final avec de l'eau distillée bouillante en agitant mécaniquement jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 6 ou 7 contrôlé avec l'indicateur universel R.A.L. déjà préconisé. Il faut environ 15 lavages successifs d'eau distillée correspondant à 100 grammes de matière sèche.

On sèche comme précédemment à l'étuve à 110 °C, jusqu'à poids constant.

On place le gel dans des boîtes de Pétri couvertes, et on procède à l'activation par chauffage dans un four électrique pendant trois heures à 450 °C.

Au sortir du four, on laisse le granulé reprendre progressivement la température ambiante dans un dessiccateur sous vide potassique, puis on tamise de nouveau et on flaconne dans des récipients en verre parfaitement propres et secs et de préférence à fermeture vissée.

7. EMPLOI ET CONTRÔLE FINAL

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, le produit adsorbant ainsi mis au point est destiné à la détection des gaz toxiques.

C'est à ce titre que le contrôle du pouvoir adsorbant est effectué par la mesure de l'adsorption de l'ypérite en phase gazeuse sur le gel, préalablement imprégné de sels métalliques et séché, technique qui vient de nous servir de base dans la recherche de l'influence des conditions opératoires.

Le gel préparé selon la technique choisie, après l'étude des différents facteurs, nous a permis de vérifier que le critère que nous avons fixé — c'est-à-dire l'adsorption totale de 2 microgrammes d'ypérite contenus dans de l'air à une concentration de 1 à 2 milligrammes par mètre cube — est atteint.

Nous avons jugé bon de compléter la détermination du pouvoir maximum d'adsorption par deux autres méthodes de contrôle mettant en œuvre des conditions différentes d'adsorption en phase gazeuse, à savoir :

— celle par adsorption sur gel imprégné extemporanément du réactif et non séché; c'est le cas de la détection de l'acide cyanhydrique;

— celle par adsorption sur gel non imprégné, le réactif étant ajouté après le prélèvement d'air toxique. Cette technique est applicable à la caractérisation de la tris β (chloréthylamine) (ypérite à l'azote).

7.1. *Cas de l'acide cyanhydrique.*

L'appareil générateur décrit dans le chapitre III, § 3.1, nous a servi de la même façon à réaliser des atmosphères d'acide cyanhydrique dynamiquement entretenues à des concentrations comprises entre 0,5 à 1 milligramme par mètre cube.

Dans ce cas, on remplace l'ypérite par de l'acide cyanhydrique pur ($E = + 26$ °C) en solution à 1 p. 100 dans l'alcool absolu, et le tube à essai renfermant cette solution est immergé dans un cristalliseur contenant de la glace fondante.

(*) Prière de se reporter au chapitre III, § 2.5.

Le contrôle de la concentration des atmosphères est exécuté par la méthode colorimétrique de microdosage des cyanures, basée sur la réaction à la benzidine-pyridine, dont le mode opératoire est décrit dans l'annexe 5.

À la suite d'un examen analytique, reproduit dans l'annexe 6, nous avons arrêté la composition centésimale du réactif ainsi qu'il suit :

Diméthyl-33'benzidine.....	125 mg
Acide acétique.....	0,25 cm ³
Acétate de cuivre.....	15 mg
Alcool éthylique.....	65 cm ³
Eau distillée, Q.S.P.	100 cm ³

Pour effectuer le contrôle du pouvoir adsorbant, on imprègne le gel de silice, disposé dans un petit tube de verre, avec une ou deux gouttes du réactif précédent. On effectue le prélèvement d'air à l'aide d'une pompe à la main et la présence d'acide cyanhydrique fait apparaître un anneau bleu caractéristique.

Des tubes-témoins, préparés par fixation directe de quantités connues d'acide cyanhydrique sur le granulé, ont montré que le seuil de virage était obtenu pour une valeur absolue de 0,2 microgramme d'acide cyanhydrique.

Cette même valeur a été atteinte en opérant directement par adsorption en phase gazeuse — suivant la même technique — sur le granulé imprégné juste avant l'emploi.

7.2. Cas de la tris (3-chloréthylamine) (*).

On a opéré dans le même appareil générateur; étant donné sa mauvaise conservation, la tris (3-chloréthylamine) ou ypérite à l'azote est préparée chaque jour à partir de son chlorhydrate, en opérant comme suit :

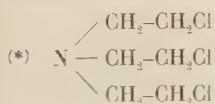
Dans 10 centimètres cubes d'eau froide, on dissout 5 grammes de chlorhydrate de tris (3-chloréthylamine) purifié par cristallisation dans l'acétone (F = 130-131 °C). Par agitation, le produit passe rapidement en solution; toutefois, il subsiste de très petites gouttelettes huileuses que l'on sépare par filtration après quelques minutes de repos.

On prépare en outre une lessive alcaline en dissolvant 1,5 gramme de potasse pure dans 5 centimètres cubes d'eau.

Les deux solutions sont alors refroidies dans l'eau glacée. Dans la solution de chlorhydrate, additionnée de 5 grammes de glace pulvérisée, on verse en agitant la liqueur de potasse jusqu'au virage au bleu du tournesol. La base libérée se rassemble sous la forme d'une huile.

On laisse reposer, on sépare la couche huileuse, on la lave à deux reprises avec chaque fois 10 centimètres cubes d'eau froide. On la décante soigneusement et on la filtre sur sulfate de soude.

La tris (3-chloréthylamine) ainsi obtenue (4 cm³) est un liquide huileux, limpide et incolore. Comme dans le cas de l'ypérite, elle est maintenue à - 40° ± 1 °C au



moyen d'un récipient contenant du diéthylène glycol disposé sur un agitateur électro-magnétique chauffant avec rhéostat de réglage.

Le même appareil générateur que dans le cas précédent nous a permis de réaliser des atmosphères d'ypérite à l'azote dynamiquement entretenues, à des concentrations comprises entre 2 et 4 milligrammes par mètre cube.

Le contrôle de la teneur en ypérite à l'azote des atmosphères est obtenu par une méthode de microdosage colorimétrique basée sur le même principe que celle employée dans le cas de l'ypérite ordinaire. L'annexe 7 en décrit le mode opératoire.

Le principe de la détection fait appel au réactif iodo-bismuthique de DRAEGER (52) qui réagit avec l'ypérite à l'azote pour former un composé d'addition de couleur rouge.

Ce réactif est ainsi préparé : on dissout 10 grammes d'iodure double de bismuth et de potassium dans 90 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool éthylique.

Pour le contrôle de l'adsorption en phase gazeuse, on effectue un prélèvement d'air à travers un petit tube de verre rempli de gel de silice puis on ajoute 1 ou 2 gouttes du réactif choisi et on observe en présence d'ypérite à l'azote l'apparition d'un virage rouge vermillon. Le seuil de sensibilité absolue de la réaction déterminée par l'adsorption *in vitro* a été trouvé égal à 8 microgrammes d'ypérite à l'azote.

Des essais de détection ont été effectués par adsorption directe d'atmosphère gazeuse toxique : nous avons constaté, dans ces conditions, que le granulé présentait le même pouvoir adsorbant que précédemment.

En conclusion, les trois méthodes de contrôle du pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'ypérite, de l'ypérite à l'azote, et de l'acide cyanhydrique montrent que la silice préparée suivant notre procédé retient totalement les quantités des produits toxiques puisque l'on observe les mêmes réactions colorées pour une même valeur absolue adsorbée en phase gazeuse que dans le cas de l'adsorption *in vitro*.

8. SCHÉMA D'UNE INSTALLATION SEMI-INDUSTRIELLE

Sur notre demande, la Société « Carbonisation et Charbons actifs » a bien voulu se charger de procéder à une fabrication semi-industrielle du gel de silice suivant le procédé de préparation mis au point au laboratoire.

Dans ce but, nous avons établi le schéma d'une installation susceptible de fabriquer 100 kilogrammes de gel de silice par jour ; on a examiné successivement, d'une manière schématique, les matières premières employées, l'appareillage nécessaire, le mode opératoire.

8.1. Matières premières.

A. Acide sulfurique commercial, technique, blanc, 65-66° Bé. Le cas échéant, on pourra employer tout autre acide sulfurique, pourvu que sa concentration soit au moins égale à 27° Bé, soit 387 grammes d'acide sulfurique par litre.

B. Silicate de soude commercial, en solution à 36° Bé, renfermant environ 30 % d'un composé de formule voisine de $1,75 \text{ SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$.

Il sera parfaitement possible d'employer des solutions moins riches en silicate de soude, pourvu que leur concentration soit au moins égale à 20° Bé, soit 183 grammes par litre.

8.2. *Acidification.*

A. Appareillage.

Pour effectuer l'acidification du silicate de soude par l'acide sulfurique, on utilisera une cuve inattaquable à cet acide. Elle pourra être en grès, en plomb, ou plus simplement en bois, et de préférence en fonte émaillée; une vanne, disposée à la partie inférieure en permettra la vidange.

Sa capacité devra être suffisante pour qu'elle contienne environ 180 litres de liquide en agitation. La cuve sera équipée d'une double enveloppe pour la circulation d'un liquide frigorigène assurant le maintien de la température des masses réactionnelles pendant l'opération.

Un agitateur mécanique, en fonte émaillée, permettra de mélanger convenablement les liquides réactifs; la valeur de cette agitation peut varier, sans inconvénient, dans de larges limites.

Un jeu d'électrodes plongeantes blindées, type industriel, pour mesure du pH à distance complètera l'équipement de la cuve.

Au-dessus de celle-ci on disposera deux bacs en charge. Ces bacs doseurs seront soit en grès ou en plomb. Ils devront pouvoir contenir 37 litres d'acide sulfurique à 27° Bé, 382 grammes par litre et 140 litres de silicate de soude à 20° Bé, 183 grammes par litre.

B. Mode opératoire.

Dans la cuve de 180 litres, on introduira 37 litres d'acide sulfurique à 27° Bé, on refroidira ce liquide à $+ 15^{\circ}\text{C}$, et on mettra l'agitateur en marche.

On fera alors couler, en quarante à quarante-cinq minutes, le volume nécessaire (140 litres environ) de silicate de soude à 20° Bé jusqu'à ce que le pH atteigne 3,7.

Il sera nécessaire de maintenir la température du mélange entre 18° et 20 °C par une circulation de saumure dans la double enveloppe.

L'agitation sera maintenue pendant quinze minutes, puis le contenu de la cuve sera coulé dans les bacs de gélification. La durée totale de l'acidification sera d'une heure au maximum.

On peut compter pouvoir réaliser une opération d'acidification par heure, soit huit opérations par journée de huit heures, d'où un volume de 1 416 litres de réactifs constitués par 296 litres d'acide sulfurique à 27° Bé et 1 120 litres de silicate de soude à 20° Bé.

8.3. *Gélification.*

A. Appareillage.

La gélification pourra se faire dans des bacs en grès, en plomb, et de préférence en fonte émaillée.

Chaque opération d'acidification nécessite un volume de 180 litres environ. Il semble possible de pouvoir mélanger les liquides de deux opérations successives, le début de la gélification commençant plus de deux heures après la coulée du mélange. Dans ce cas, les bacs pourraient avoir un volume de 360 litres. Il serait alors nécessaire de posséder quatre bacs de cette capacité pour contenir les 1 416 litres de mélange journalier.

B. Mode opératoire.

Après acidification du silicate de soude dans la cuve mélangeuse, on coule le mélange des réactifs dans l'un des bacs de 260 litres. Deux coulées identiques sont effectuées dans le même bac, à une heure d'intervalle.

Le début de gélification pouvant se produire au bout de deux heures, il importe de ne pas dépasser ce temps d'une heure si l'on veut obtenir l'homogénéité des préparations.

Le contenu des bacs est alors laissé au repos pendant le temps nécessaire à la prise complète du gel.

Au laboratoire, ce temps de gélification était de quinze heures environ; mais dans des bacs de grande capacité, il est vraisemblable que le temps de prise sera différent sans qu'on puisse préciser s'il sera plus long ou plus court.

8.4. *Lavage.*

Le gel sera extrait des bacs de gélification à l'aide de pelles en bois et fragmenté en morceaux de 5 centimètres de côté environ. Il semble que cette fragmentation pourrait se faire par passage à travers une grille en bois.

Le gel sera alors soumis au lavage. Celui-ci pourra se faire dans des cuves de décantation, dans uneessoreuse centrifuge à faible vitesse, ou mieux, semble-t-il, dans un filtre presse. Nous ne possédons aucune donnée permettant d'indiquer le meilleur procédé à utiliser.

Il y a lieu de souligner que le gel, qui renferme environ 90 % d'eau est extrêmement fragile et que les morceaux se fragmentent très facilement.

Le lavage pourra vraisemblablement être commencé à l'eau ordinaire — à condition que cette eau ne soit pas trop calcaire — et terminé à l'eau ammoniacale ($\text{pH} = 9$). Le lavage sera poursuivi jusqu'à ce que soient éliminées les traces d'acide sulfurique dans les eaux et que le pH de l'eau de lavage reste égal à 8.

Il paraît difficile de fixer les volumes d'eau à utiliser, ceux-ci dépendant du procédé de lavage adopté. Au laboratoire, pour laver 1 430 centimètres cubes de gel, il a fallu employer 35 litres d'eau. Ceci conduirait à laver 360 litres de gel avec 8 600 litres d'eau. Mais il est certain que le procédé industriel conduira à un rendement de lavage plus satisfaisant et, par suite, à une économie importante d'eau.

Il semble qu'il y ait intérêt, tout au moins pour les derniers lavages, à opérer ceux-ci avec de l'eau distillée neutre pour enlever l'excès d'ammoniaque dans le gel.

Finalement, le gel sera soit égoutté, soit centrifugé.

8.5. *Séchage.*

Après lavage et égouttage, le gel renferme sensiblement 90 p. 100 d'eau. Il sera disposé sur des tamis et mis à sécher à l'étuve à 110 °C, avec courant d'air de séchage.

Il semble que l'emploi de plateaux en bois, inattaquables aux traces d'acide, serait à conseiller. Le séchoir pourra fonctionner selon un procédé quelconque. Il importe, cependant, que le séchage du gel soit lent; une durée de quinze à vingt heures paraît être convenable.

Pour le traitement journalier de 1 416 litres de gel humide, correspondant à 100 kilogrammes de gel sec, il faudra enlever 1 316 kilogrammes d'eau.

8.6. *Broyage et tamisage.*

Le tamisage du gel sera réalisé avec un tamis vibratoire de manière à conserver la fraction passant au tamis module 29 et refusée au tamis module 26 (*).

(*) Prière de se reporter au chapitre III, § 2.5.

Les grains de grosseur supérieure au tamis module 26 seront concassés dans un granulateur pour être repassés au tamisage.

8.7. *Lavage final.*

Ce dernier lavage, effectué sur le produit sec, pourra se faire dans les mêmes appareils (cuves de décantation, essoreuses centrifuges...) que les précédentes opérations de lavage du gel.

On utilisera de l'eau distillée ou permutée bouillante, et on poursuivra l'opération jusqu'à neutralité du gel contrôlée au moyen de l'indicateur universel.

On sèchera enfin comme précédemment à l'étuve à 110 °C sous ventilation.

8.8. *Activation et stockage.*

L'activation du gel granulé se fera pendant trois heures à 450 °C dans un four parcouru par un courant d'air préalablement porté à la même température.

Il semble qu'un petit four tournant, susceptible de traiter une centaine de kilos de granulé par jour, pourrait parfaitement convenir.

Après refroidissement du gel en atmosphère sèche, on procédera à un nouveau tamisage et on stockera obligatoirement dans des sacs en polythène eux-mêmes disposés à l'intérieur de bidons métalliques parfaitement étanches.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS

L'étude de l'adsorption, vieille déjà d'un siècle, a inspiré un nombre de travaux qui se chiffre par milliers. En apparence, rien ne paraît plus simple que la disparition d'un gaz à l'intérieur d'un corps poreux. Si ce phénomène suit des lois expérimentales dont la clarté ne suggère aucune difficulté, les illustres théoriciens qui se sont appliqués à les retrouver ne sont pas parvenus à la réussite espérée et si on leur concède une part de succès, ce dernier reste fragile et de caractère provisoire.

En l'état actuel de nos connaissances sur les phénomènes de l'adsorption et les théories qui s'y rattachent, nous ne pouvons donc espérer aucun secours réel vraiment concret pour le travail très particulier que nous avons effectué.

Aussi avons-nous porté spécialement notre effort, du point de vue purement expérimental, sur les conditions opératoires nécessaires à la préparation d'un corps poreux doué d'une grande capacité d'adsorption sélective, et sur la mise au point d'un appareillage générateur d'atmosphères toxiques dynamiquement entretenues, indispensable au contrôle du pouvoir adsorbant maximum.

En résumé, eu égard aux travaux considérables qui existent déjà sur les corps adsorbants et leurs multiples utilisations, l'étude que nous avons entreprise sur la préparation d'un gel de silice de qualité spéciale apparaît forcément fragmentaire.

Un résultat, d'ailleurs essentiel, est acquis : l'examen des différents facteurs conditionnant les propriétés fondamentales du produit final nous a conduit à l'obtention d'un gel de silice, dont nous n'avons pas encore trouvé l'équivalent chez les fournisseurs français ou étrangers.

Si ce corps adsorbant répond à nos besoins et à sa destination particulière, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer toujours complètement pourquoi les conditions opératoires employées ont donné naissance à un tel produit.

Une étude intéressante pourrait être proposée dans cette voie avec une orientation plus approfondie vers les théories physico-chimiques appliquées à l'examen des propriétés du gel de silice préparé suivant notre méthode.

En premier lieu, il y aurait lieu de poursuivre la recherche des caractéristiques suivantes, qui commandent l'activité qualitative et quantitative d'un adsorbant :

Surface utile par centimètre cube;

Nombre et répartition des pores en fonction de leur diamètre, c'est-à-dire « l'état de surface »; ceci devrait permettre d'obtenir des précisions quant à l'influence des divers facteurs opératoires intervenant dans la préparation.

Ces déterminations pourraient être effectuées selon la méthode BRUNAUER, EMMETT, TELLER (déjà citée) mais cette dernière nécessite malheureusement un appareil important et onéreux que nous n'avions pas à notre disposition.

Les résultats acquis au cours de ces recherches ont été protégés par deux brevets, cédés à l'État au bénéfice du Service des Poudres.

Le brevet français, déposé sous le P.V. n° 664.411, du 1^{er} mars 1954, se rapporte à une « matière adsorbante et son procédé de préparation » et fixe les modalités de fabrication d'un gel de silice présentant toutes les caractéristiques convenables de pureté, de pouvoir adsorbant et de résistance à la friabilité.

Le brevet français, déposé sous le P.V. n° 670.380, du 4 juin 1954, se rapporte à un « produit adsorbant utilisable notamment pour la détection des vapeurs et des gaz », qui se présente sous la forme d'un papier spécial renfermant une quantité très importante de gel de silice. Il permet des prélèvements d'air complétés par la détection ou le dosage de la pollution atmosphérique.

*
* * *

Cette thèse a été préparée de 1952 à 1957 au Laboratoire de protection du Centre d'études du Bouchet.

Je tiens à remercier M. BACHELET, professeur à la Faculté des Sciences de Caen, qui m'a toujours accueilli avec bienveillance et m'a accordé son aide compétente. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de ma respectueuse gratitude.

J'exprime mes très vifs remerciements à M. le professeur LOZAC'H, doyen de la Faculté des Sciences de Caen, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse, à M^{me} WALTER-LÉVY et à M. ROMANET pour avoir bien voulu faire partie du jury.

J'adresse aussi mes remerciements à mon oncle, M. le recteur DUBOIS, doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, qui m'a éclairé de ses conseils.

Qu'il me soit permis de remercier également M. l'ingénieur général FLEURY, directeur général du Service des Poudres, et M. l'ingénieur général CORBU, directeur du Centre d'études du Bouchet, pour avoir autorisé la publication de ce travail, ainsi que M. RENAUD, directeur du Laboratoire de protection, qui a eu l'amabilité de s'intéresser à mes recherches.

ANNEXE I

DOSAGE DE LA SILICE DANS UNE SOLUTION
DE SILICATE DE SOUDE (10)

PRINCIPE

On transforme en silicate soluble en attaquant par le carbonate de soude fondu. On reprend par l'acide chlorhydrique et on insolubilise la silice. On traite ensuite par l'acide fluorhydrique pour obtenir le poids de silice par différence.

MODE OPÉRATOIRE

On met 5 centimètres cubes de solution de silicate de soude (36 ° Bé) dans un creuset de platine de 20 à 30 centimètres cubes. On ajoute 4 grammes de carbonate de soude anhydre, on mélange avec une spatule de platine. On chauffe d'abord doucement pendant 5 à 10 minutes, puis à fusion que l'on maintient 30 minutes. Il ne doit plus se former de bulles de gaz carbonique. On chauffe alors aussi fort que possible pendant 10 à 15 minutes. On fait tourner le creuset sur lui-même pour solubiliser le contenu en une mince couche. On remplit au tiers avec de l'eau; on chauffe doucement sans faire bouillir. On détache le solide. Si l'on n'y parvient pas, on place le creuset avec de l'eau dans une capsule ou mieux dans un grand creuset de nickel. On chauffe alors jusqu'à désagrégation. On reprend peu à peu par 20 centimètres d'acide chlorhydrique concentré dans une capsule couverte.

Pour insolubiliser la silice, on amène à sec au bain-marie dans une capsule, puis on chauffe à l'étuve à 105-110 °C jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique (3 heures environ). On reprend ensuite par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on laisse 10 minutes en contact, puis on ajoute 100 centimètres cubes d'eau bouillante. On filtre, on lave avec de l'acide chlorhydrique N/100. Une deuxième évaporation faite dans les mêmes conditions permet de récupérer la silice restante.

Cette dernière ayant été insolubilisée, on la pèse après calcination à 1 000-1 200 °C. La silice ainsi obtenue contient rarement des impuretés : pour en tenir compte, on élimine la silice à l'état de tétrafluorure de silicium en mouillant avec quelques gouttes d'eau, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis 5 centimètres cubes d'acide fluorhydrique. On amène à sec par évaporation. On calcine de nouveau à poids constant à 1 000 °C pour détruire les sulfates formés. La perte de poids correspond à la silice disparue. Une deuxième opération identique permet de voir si l'élimination de la silice a bien été totale.

ANNEXE II

DOSAGE DU SODIUM DANS UNE SOLUTION
DE SILICATE DE SOUDE (11)

PRINCIPE

On utilise la méthode de LAWRENCE-SMITH qui permet la séparation des alcalins de tous les autres éléments; on calcine l'échantillon en présence du mélange carbonate de calcium-chlorure d'ammonium. On reprend par l'eau et on filtre. Seuls, les alcalins et le calcium passent en solution à l'état de chlorures et d'hydroxydes. On sépare le calcium à l'état de carbonate au moyen du carbonate d'ammonium. On chasse les sels ammoniacaux, il reste les alcalins.

MODE OPÉRATOIRE

On mélange dans un creuset de platine 5 centimètres cubes de solution de silicate de soude (36 ° Bé) avec 0.5 grammes de chlorure d'ammonium et 3 grammes de carbonate de calcium très pur, puis on chauffe 10 à 15 minutes au-dessous du rouge. Quand le dégagement de l'ammoniaque a cessé, on chauffe au rouge blanc pendant une heure. On reprend par 50-75 centimètres cubes d'eau, on désagrège la masse. On fait bouillir. On filtre. On lave. Si l'attaque a été complète, le résidu doit être entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. La solution est précipitée par addition d'un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. On chauffe à 60 °C. On filtre. On redissout le précipité et on effectue une deuxième précipitation. On amène la solution à sec dans une capsule de platine. On calcine doucement pour chasser les sels ammoniacaux à une température pas trop élevée pour éviter la volatilisation des chlorures alcalins. On reprend par quelques centimètres cubes d'eau et on précipite les traces de calcium par l'oxalate d'ammonium. On filtre sur filtre fin. On lave. On amène à sec en milieu chlorhydrique. On reprend par un peu d'eau. On obtient ainsi la solution des alcalins.

On ajoute à la solution quelques gouttes d'acide sulfurique. On évapore au bain-marie, puis au bain de sable, et on calcine. Il peut se faire un peu de pyrosulfate. On facilite sa transformation en sulfate par addition de petites portions de carbonate d'ammonium qui donne du sulfate d'ammonium volatil. A 400-700 °C, il reste seulement 0,1 p. 100 d'eau. Il ne faut pas dépasser 900 °C.

On exprime les résultats en Na_2O p. 100.

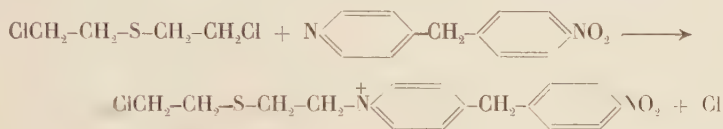
ANNEXE III

MICRODOSAGE DE L'YPÉRITE PAR LA MÉTHODE
À LA γ (NITRO-BENZYL) PYRIDINE (21)

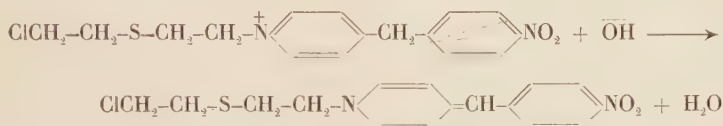
PRINCIPE

Ce microdosage, étudié aux U.S.A. par REDEMANN et SCHLINGER (47), consiste à faire réagir l'ypérite sur la γ (nitro-benzyl) pyridine pour donner un dérivé du type ammonium quaternaire, dont la forme colorée en milieu basique est due à l'apparition dans ce milieu d'une structure semi-quinonique.

La réaction d'accouplement a lieu en milieu neutre, elle s'écrit :



Le développement de la coloration en milieu basique se trouve formulé comme suit :



MODE OPÉRATOIRE

Les produits nécessaires au dosage sont les suivants :

— *perchlorate de soude 2 N*. Solution préparée à partir d'acide perchlorique pur et de soude, puis chauffée pour éliminer toutes traces de gaz carbonique, et dont la neutralité est vérifiée au pHmètre;

— γ (nitro-benzyl) pyridine cristallisée très pure, F = 69,5 °C;

— *acide phtalique pur*, F = 206-208 °C;

— *soude 6 N*;

— *méthylcellosolve*, CH₃OCH₂-CH₂OH débarrassé d'agents oxydants et bidistillé, E = 124 °C;

— *ypérite bidistillée* sous vide, F = 14 °C;

— *cyclohexanone*, CO(CH₂)₄CH₂ débarrassée d'agents oxydants et bidistillée, E = 156 °C;

— *pypéridine pure* (CH₂)₅ NH, distillée, E = 106 °C;

— *acétone pure*, débarrassée d'agents oxydants. La qualité « pour Dewarda » convient parfaitement.

On prépare, par dilution dans la cyclohexanone, des solutions standard renfermant 1, 2, 3, 4 et 5 μg d'ypérite par centimètre cube, puis on procède à l'établissement de la courbe étalon en opérant comme suit :

On verse dans un tube à essai 1 centimètre cube de la solution à doser, puis 2 centimètres cubes du réactif à la γ (nitrobenzyl) pyridine, et on mélange avec soin.

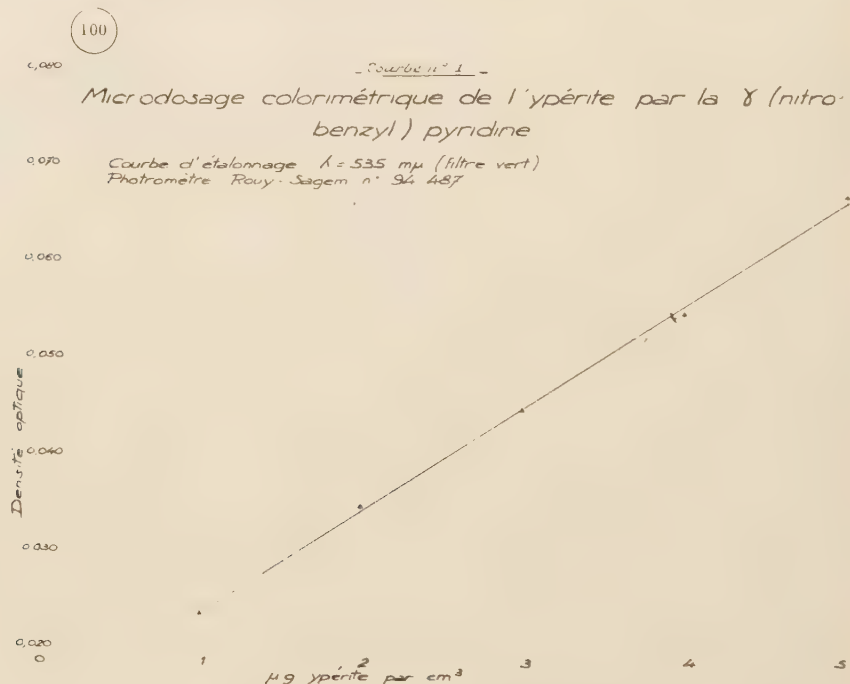
Ce dernier ré.cif doit être préparé tous les jours et conservé dans un flacon en verre noir, il est ainsi composé :

Perchlorate de soude 2N	20 cm ³
γ (nitro-benzyl) pyridine	400 mg
Acide phtalique	66 mg
Soude 6 N	0,10 cm ³
Méthylcellosolve, Q.S.P.	100 cm ³

Chauffer légèrement si nécessaire pour parfaire la dissolution.

On immerge le tube à essai dans un bain-marie bouillant pendant 5 minutes exactement. On refroidit immédiatement apres, on ajoute 0,3 cm³ de pipéridine, on mélange avec soin et on passe au photocolorimètre (*) en employant un filtre vert ($\lambda = 535 \text{ m}\mu$).

Après avoir fait un essai témoin, on peut tracer la droite d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la quantité d'ypérite mise en œuvre (voir courbe n° 1).



Pour effectuer un dosage d'atmosphère, on fait barboter un volume d'air connu dans 1 centimètre cube (dans le cas de faibles concentrations) ou 2 centimètres cubes de cyclohexanone et on fait ensuite le dosage comme indiqué précédemment.

(*) L'appareil de mesure est un colorimètre photoélectrique Rouy, distribué par la Société d'applications générales d'électricité et de mécanique (S.A.G.E.M.).

ANNEXE IV

EXAMEN ANALYTIQUE D'UN TUBE DÉTECTEUR POUR L'YPÉRITE (19)

Le plan suivi dans ce travail est donné ci-dessous :

1. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU DÉTECTEUR.

2. ANALYSE DES AMPOULES.

2.1. Dosage du chlore.

2.2. Dosage du sodium.

3. ANALYSE DU GRANULÉ.

3.1. Recherches qualitatives.

3.2. Recherches quantitatives.

3.2.1. Dosage de l'or.

3.2.2. Dosage de l'aluminium.

3.2.3. Dosage du chlore des chlorures.

3.2.4. Dosage du chlore des chlorates.

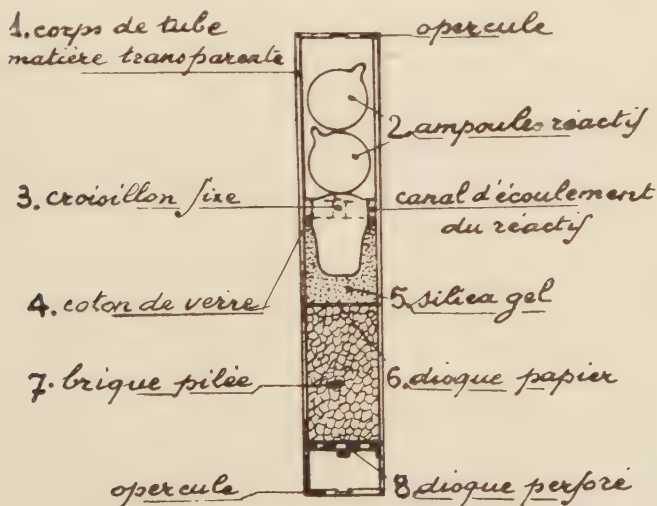
3.2.5. Dosage du chlore total.

3.2.6. Dosage du calcium.

3.2.7. Dosage du sodium.

4. RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.

I. — DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU TUBE DÉTECTEUR



Le schéma n° 2 ci-joint (échelle 1/1) permet de distinguer les différentes parties suivantes :

1. Tube légèrement cylindro-conique en polystyrène. Longueur 60 millimètres, diamètre 10 millimètres, se terminant à chaque extrémité par un opercule soudé en même matière, assurant l'étanchéité de l'ensemble.

2. Ampoules en verre jaune (capacité 1/10 cm³) contenant les liquides réactifs.
 3. Grille croisillon en polystyrène solidaire du corps du détecteur, permettant le passage du liquide, après bris des ampoules par quatre fentes annulaires le long du tube et se terminant par un tronc de cône destiné à réduire l'épaisseur du granulé réactionnel, ce qui a pour effet d'augmenter la sensibilité de la détection.
 4. Tresse en coton de verre destiné à maintenir en place le granulé.
 5. Granulé de gel de silice imprégné des produits réactifs (poids : 0,33 g).
 6. Disque de papier filtre.
 7. Brique pilée (poids : 0,7 g) ayant pour but d'absorber l'excès de liquide réactionnel après l'imprégnation du granulé.
 8. Disque perforé en polystyrène maintenu en place, après tassement du gel de silice et de la brique pilée, par trois ergots en saillie sur la face interne du tube.
- Le fonctionnement du tube détecteur pour l'ypérite peut se résumer ainsi :
- perforation des deux opercules haut et bas;
 - mise en place sur le corps d'une pompe de prélèvement d'air;
 - aspiration de l'air vicié (20 coups de pompe correspondent à un litre d'air avec l'appareil employé);
 - bris des ampoules;
 - imprégnation du granulé;
 - aspiration de l'excès de liquide par la brique pilée (un coup de pompe);
 - examen de la coloration caractéristique : anneau orange-rouge.

II. — ANALYSE DES AMPOULES

Avant de procéder à la séparation des ampoules inférieures et supérieures et d'en effectuer le bris, on a remarqué qu'une quantité importante d'ampoules présentait un léger blanc qui, après agitation, donnait un trouble dans tout le liquide.

Cette constatation pouvait avoir son importance pour la suite de l'analyse; aussi a-t-on fait un dénombrement systématique des ampoules inférieures et supérieures présentant un trouble ou non. Il est à noter toutefois que ces ampoules n'avaient pas perdu leur pouvoir réactif.

Sur un total de cinq boîtes de chacune dix tubes détecteurs, on a trouvé :

Ampoules supérieures :

Clares : 27;
Troubles : 23.

Ampoules inférieures :

Clares : 31;
Troubles : 19.

Ce résultat ne permet donc aucune déduction possible quant à une composition différente du contenu des ampoules inférieures ou supérieures.

Les ampoules ont été cassées séparément et les liquides filtrés et mis en flacon; dans les deux cas, on est en présence de solutions aqueuses.

On a recherché la concentration de la solution par évaporation d'une quantité connue de liquide sous vide potassique.

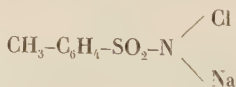
1° Ampoules inférieures :

Prise d'essai	1 cm ³	25 cm ³
Extrait sec.....	0,0095 g	0,233 g
Concentration p. 100...	0,95 g	0,932 g

2° Ampoules supérieures :

Prise d'essai.....	1 cm ³	25 cm ³
Extrait sec.....	0,01 g	0,234 g
Concentration p. 100...	1 g	0,934 g

Quelques essais qualitatifs d'identification sur les deux extraits secs nous ont permis de conclure à la présence de chloramine T (sel de soude de la toluène sulfone chloramine) :



Par comparaison avec une solution de chloramine T à 1 %, nous avons effectué les réactions caractéristiques suivantes :

RÉACTIFS	SOLUTION À IDENTIFIER	CHLORAMINE T 1 %
Iodure de potassium.	Déplace l'iode.	Déplace l'iode.
Bromure de potassium.	Pas de réaction.	Pas de réaction.
Acide chlorhydrique.	Précipité légèrement jaunâtre.	Précipité blanc.
Permanganate de potassium.	Décoloré à chaud.	Décoloré à chaud.
Acétate de benzidine.	Coloration bleue verte.	Coloration bleue.

Le point de fusion pris au bloc Maquenne donne une fusion progressive de 143° à 146 °C. La chloramine T pure fond à 152 °C.

On a vérifié la pureté du produit utilisé par un dosage du chlore et de sodium sur la solution des ampoules.

2.1. DOSAGE DU CHLORE

Nous avons utilisé la méthode classique de VOLHARD.

Essai témoin : avec une solution de chloramine T à 1 p. 100, le dosage du chlore donne 0,998 p. 100.

Chlore p. 100 :

Trouvé : 12,42;

Théorie : 12,82.

2.2. DOSAGE DU SODIUM

Il est réalisé par gravimétrie sous forme de sulfate de soude.

Essai témoin : avec une solution de chloramine T à 1 p. 100, le dosage du sodium donne 1,09 p. 100.

Sodium :

Trouvé : 8,09;

Théorie : 8,30.

On en déduit que la concentration totale en chloramine T de la solution analysée est de 0,794 % soit sensiblement 0,8 %.

L'extract sec étant égal à 1 p. 100, il reste un produit indéterminé que nous avons essayé d'identifier.

Connaissant le faible pourcentage (0,2 p. 100) de ce produit dans la composition du liquide des ampoules, on prend 100 centimètres cubes de solution que l'on évapore à l'étuve et reprend par l'eau. La solution aqueuse renferme la chloramine T; l'insoluble restant sur le filtre est une poudre jaunâtre. Nous avons essayé de l'identifier en procédant aux quelques essais suivants :

Point de fusion. — Sur une spatule, on chauffe jusqu'au rouge sombre sans observer de fusion, à peine un léger boursofflement de la matière.

Attaques successives par les acides (ClH, NO₃H) et l'eau régale. — Aucune solubilisation.

Fusion alcaline. — Cet essai permet d'identifier ce corps comme un produit dont la composition est voisine de celle du verre jaune des ampoules.

On trouve en effet :

Silice, p. 100 : 24,53 grammes;

Alumine, p. 100 : 30,48 grammes;

Oxyde de manganèse, p. 100 : 0,72 gramme (à l'origine de la teinte jaune).

Sans poursuivre cette analyse au-delà, on peut déjà penser que ce corps (étranger, à ceux nécessaires à la détection chimique) est constitué par un produit complexe résultant d'une légère attaque du verre par la chloramine T et d'un début de décomposition de ce corps. Il semble que ce fait soit rendu possible par un contact prolongé de plus de dix ans entre le verre des ampoules et la solution de chloramine T.

En résumé, la composition du liquide contenu dans les deux ampoules est une solution aqueuse de chloramine T à 1 %.

REMARQUE. — Les ampoules sont en verre jaune, car la chloramine T se décompose légèrement (0 à 4 p. 100), après neuf mois de stockage à la température ordinaire (18). MANN et POPE (39) indiquent aussi une décomposition de la chloramine T en solution par exposition à l'air et une modification à la lumière.

3. — ANALYSE DU GRANULÉ

Chaque tube détecteur contient en moyenne 0,33 grammes de granulé de gel de silice légèrement jaune, dont la granulation a été déterminée par tamisage.

A titre indicatif, les chiffres trouvés montrent que ce granulé est loin d'être homogène.

Fraction supérieure au tamis, module 26 (*)	15 p. 100
Fraction comprise entre les tamis module 26 et module 24.	54 p. 100
Fraction inférieure au tamis, module 24.	31 p. 100

Pour la mise en solution, on épuise un poids connu de granulé par l'eau bouillante jusqu'à l'obtention d'un gel de silice parfaitement blanc. On filtre et complète à volume connu. Cette solution dont on fait deux parts servira pour l'analyse qualitative et quantitative.

3.1. Au point de vue qualitatif, on fait la recherche des métaux par la méthode classique : les différents éléments sont séparés en groupes, qui permettent des séparations successives et une caractérisation finale.

RECHERCHE DES CATIONS

A. La liqueur primitive est traitée bouillante par l'hydrogène sulfuré. Il se forme un précipité noir soluble dans le sulfure d'ammonium, insoluble dans l'acide chlorhydrique, et même dans l'acide nitrique bouillant. Le filtrat est incolore.

On fait un essai de réduction de la liqueur primitive par le sulfate ferreux, l'acide oxalique et l'hydroquinone. Ces trois corps réduisent le métal sous forme de poudre brune ou noire que l'on identifie comme de l'or.

Une vérification microchimique dénommée « pourpre de Cassius » est positive.

B. — On fait bouillir la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée de l'hydrogène sulfuré, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, puis une solution de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque en excès et on maintient l'ébullition quelques minutes. Il se forme un précipité blanc transparent, soluble dans les acides et la soude; on est en présence d'aluminium.

Le phosphate de soude donne un précipité de phosphate d'aluminium blanc hydraté, facilement soluble dans la soude et l'acide chlorhydrique.

L'acétate de soude ne produit rien à froid, mais un précipité volumineux d'acétate basique à l'ébullition.

On obtient la laque bleue de ciel foncé (bleu de THÉNARD) en présence de nitrate de cobalt.

Enfin, un essai à l'aluminon (aurine tri-carboxylate d'ammonium) est très positif : il se forme une laque rouge bien différente de l'essai témoin de couleur rose clair.

C. — Le filtrat précédent est traité par un excès de carbonate d'ammonium, on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, il se forme un précipité blanc insoluble dans un excès.

L'oxalate d'ammonium donne lentement à froid un précipité blanc très soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

L'acide sulfurique donne un précipité blanc insoluble dans l'alcool. Ce métal est identifié comme du calcium.

D. — Sur la liqueur primitive on fait la recherche des métaux alcalins, et on met en évidence le sodium par les réactions caractéristiques suivantes :

Le pyroantimoniate de potassium donne lentement un précipité blanc, grenu et lourd.

La flamme est colorée en jaune intense, même quand la solution contient des traces de sel de soude.

L'uranylacétate de magnésium (réactif de BLANCHETIÈRE) donne un précipité d'acétate triple d'uranyle magnésium et sodium sous forme de cristaux jaune pâle.

(*) Prière de se reporter au chapitre III, § 2.5.

RECHERCHE DES ANIONS

La caractérisation des acides est faite directement en procédant à une série d'essais sur la liqueur primitive.

Le nitrate d'argent forme un précipité blanc, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque.

Le nitrate mercurieux donne un précipité blanc noircissant par l'ammoniaque.

Par chauffage avec un oxydant en excès, l'oxyde manganique par exemple, en milieu sulfurique dilué et à chaud, on observe un dégagement de chlore reconnaissable à son odeur, à sa couleur et dont les propriétés oxydantes peuvent être mises en évidence au moyen d'un indicateur d'oxydo-réduction (papier ioduro-amidoné) qui bleuit puis redevient incolore avec un excès de chlore.

L'anion caractérisé est un chlorure.

Aucun autre acide n'a été trouvé sur la liqueur primitive.

En résumé, l'analyse qualitative a permis d'identifier les éléments suivants :

Cations : or, aluminium, calcium, sodium;

Anions : chlorure (*),

et de préciser que l'or est sous forme de chlorure (coloration jaune du granulé).

3.2. Du point de vue quantitatif, les dosages ont été effectués dans l'ordre suivant : or, aluminium.

Puis on a traité une nouvelle prise d'essai de solution par l'ammoniaque pour co-précipiter l'or et l'aluminium. On a évaporé à sec à l'étuve et sur le résidu obtenu, on a dosé le calcium et le sodium.

3.2.1. Dosage de l'or (méthode volumétrique).

Lorsqu'à une solution de sel d'or, on ajoute un excès de cyanure de potassium N/10, d'ammoniaque, d'iodure de potassium et de nitrate d'argent N/10 jusqu'à louche persistant, on trouve que la quantité de cyanure de potassium dissimulée par l'or est rigoureusement proportionnelle à la quantité de métal.

Deux essais ont donné le même chiffre :

$$\text{Cl}_3\text{Au p. 100} = 0,45 \times 1,54 = 0,70 \text{ gramme}$$

3.2.2. Dosage de l'aluminium (méthode de CARNOT).

Ce procédé repose sur la précipitation intégrale de l'aluminium à l'état de phosphate, par ébullition, dans une liqueur faiblement chlorhydrique.

On s'arrête à ce procédé, car il permet d'opérer sur la liqueur primitive.

Poids de PO_4Al	0,0201 gramme	0,0202 gramme
Al p. 100.....	0,0888 —	0,0892 —
$\text{Cl}_3\text{Al p. 100}$	0,4334 —	0,4384 —

3.2.3. Dosage du chlore des chlorures.

La méthode de VOLHARD permet une détermination du chlore des chlorures en opérant sur la liqueur primitive.

Deux dosages exécutés à partir de la même prise d'essai (20 cm³) sont concordants.

Chlore des chlorures p. 100 : 0,6212 gramme.

Or, on connaît :

$\text{Cl}_3\text{Au p. 100}$: 0,70 gramme.

On peut déduire :

Chlore (du chlorure d'or) p. 100 = $0,70 \times 0,3514 = 0,2459$ gramme.

On peut penser que la différence :

$0,6212 - 0,2459 = 0,3753$ gramme p. 100,

représente le chlore du chlorure d'aluminium.

Calculé à partir du chlore trouvé, on a :

$\text{Cl}_3\text{Al p. 100} = 0,3753 \times 1,248 = 0,4682$ gramme,

or, le dosage d'aluminium a donné en moyenne :

$\text{Cl}_3\text{Al p. 100} = 0,4359$ gramme.

(*) La suite de l'analyse nous a permis de caractériser l'anion perchlorique.

Sans rechercher une précision rigoureuse pour ces résultats, il semble bien que les chiffres précédents permettent d'assurer la présence de chlorure d'aluminium à côté du chlorure d'or précédemment caractérisé.

Deux éléments restent à doser : calcium et sodium, pour lesquels il faut débarrasser la liqueur primitive des métaux or et aluminium.

Pour cela, une partie de la liqueur primitive est traitée à l'ébullition par l'ammoniaque en excès qui précipite l'hydroxyde d'aluminium et l'or sous forme de mélange d'oxyde sesqui-amino-aurique $Au_2O_3, 3NH_3$ et de chlorure diamido-imido-aureux $Au(NH_3)Cl-NH-Au(NH_3)Cl$.

Le filtrat incolore est évaporé à sec et se présente sous la forme d'un sel blanc cristallisé, très hygroscopique.

La recherche des anions sur le sel sec permet d'identifier l'anion perchlorate par les réactions suivantes :

— le chlorure de potassium dans une solution concentrée donne un précipité blanc cristallin de perchlorate de potassium insoluble dans l'alcool;

— le bleu de méthylène vire au rouge par précipitation du perchlorate de la base organique. La réaction est plus sensible en présence de sel de zinc;

— la décomposition spontanée par chauffage dans la veilleuse d'un bec bunsen.

Pour vérifier la seule présence de l'anion perchlorique, on effectue les dosages suivants :

On dissout 0,719 gramme de sel cristallisé dans l'eau distillée chaude, on complète à 100 centimètres cubes et sur 50 centimètres cubes on fait un dosage de chlore d'après la méthode de VOLHARD.

Les deux solutions se correspondent volume à volume, on en déduit l'absence de chlorure.

3.2.4. Dosage du chlore des chlorates.

Le reliquat de la liqueur précédente (50 cm^3) est traité par 1 gramme de zinc pur en aiguilles, 4 à 5 gouttes d'une solution de sulfate de cuivre au 1/10 et 5 centimètres cubes d'acide acétique.

On chauffe lentement jusqu'à très légère ébullition, on maintient au bain-marie bouillant pendant 2 heures en agitant, on ajoute encore 5 centimètres cubes d'acide acétique, on laisse refroidir, et on filtre.

On dose le chlore suivant la méthode de VOLHARD.

Chlore des chlorates, p. 100	0,1876	gramme
Chlorate, p. 100	0,4408	—

3.2.5. Dosage du chlore total.

Dans une capsule de platine, on dissout à chaud la prise d'essai dans 2 centimètres cubes d'eau, on ajoute 1 centimètre cube de lessive de potasse à 40 ° Bé et on évapore à sec au bain-marie. On introduit alors 6 grammes de nitrite de potassium, puis on chauffe au bain de sable jusqu'à dessiccation complète mais en opérant avec précaution pour éviter les projections. On fond le mélange obtenu sur bunsen, et on maintient la masse en fusion pendant une heure.

Après refroidissement, on dissout dans l'eau chaude, on transvase dans un erlenmeyer et on dose le chlore comme précédemment.

Prise d'essai	0,316	gramme	0,134	gramme
Chlore, p. 100	19,88	—	19,869	—
Perchlorate, p. 100	55,66	—	55,630	—

3.2.6. Dosage du calcium (méthode volumétrique).

On dissout 0,325 gramme de sel cristallisé dans l'eau chaude, et on complète à 100 centimètres cubes, on fera deux dosages sur 50 centimètres cubes de solution par précipitation du calcium à l'état d'oxalate, redissolution du précipité et titrage par le permanganate en milieu acide.

Les deux essais exécutés concordent exactement :

Ca, p. 100	5,66	grammes
------------------	------	---------

3.2.7. Dosage du sodium (méthode gravimétrique).

Le mode opératoire suivi est le même que celui utilisé pour le dosage de l'ion sodium dans la chloramine T, avec cette différence que les cendres sulfatées obtenues contiennent, à côté du sodium, une partie de calcium que l'on déduira du total trouvé, pour exprimer le résultat final en Na p. 100.

Deux dosages consécutifs sur des prises d'essai différentes ont donné en moyenne :

Na, p. 100	6,17	grammes
------------------	------	---------

4. RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Si l'on considère comme négligeable (0, 44 p. 100) le pourcentage trouvé en chlorate provenant des impuretés du perchlorate, il est intéressant de calculer, à partir du sodium et du calcium, les rapports correspondants théoriques de ces deux éléments en perchlorate.

	<i>Trouvé</i>	<i>Théorie</i>	<i>Calculé</i>	<i>Trouvé</i>
Na, p. 100	6,17 grammes	16,42 grammes		
ClO p. 100		71,07 —	26,70 grammes	
Ca, p. 100	5,66 —	14,54 —		55,64 grammes
(ClO ¹) ₂ Ca, p. 100.....		72,36 —	28,16 —	
			54,86 grammes	55,64 grammes

On peut déduire de ce tableau que les sels de calcium et de sodium sont à l'état de perchlorates pulvérisés, puisque résultant d'une évaporation à l'étuve à 100 °C.

Le mélange analysé correspond approximativement à la formule :

ClO ₄ Na, H ₂ O	1 partie
(ClO ₄) ₂ Ca 2 H ₂ O	1 —

et en tenant compte des molécules d'eau de cristallisation, on trouve :

Perchlorate, p. 100.....	55,66 grammes
Sodium, p. 100.....	6,17 —
Calcium, p. 100.....	5,66 —
Eau de cristallisation, p. 100.....	25,60
	93,09 grammes

La détermination du pourcentage des sels autres que l'or dans l'imprégnation du granulé est facilement réalisée par évaporation à sec du liquide d'épuisement d'un poids de granulé connu après séparation de l'or par précipitation à l'hydrogène sulfuré.

La moyenne de deux déterminations est de 3,4 grammes.

Déduction faite du chlorure d'aluminium connu, il reste :

Perchlorates, p. 100.....	3,4 — 0,4 = 3 p. 100
---------------------------	----------------------

Il résulte de l'examen analytique ci-dessus que le tube détecteur pour l'ypérite est ainsi constitué :

1° Les deux ampoules contiennent une solution aqueuse de chloramine T à 1 p. 100;

2° La composition du granulé de gel de silice répond à la formule :

Chlorure d'or	0,7 gramme
Chlorure d'aluminium	0,4 —
Perchlorate de sodium	1,5 —
Perchlorate de calcium	1,5 —
Silice, Q.S.P.	100 —

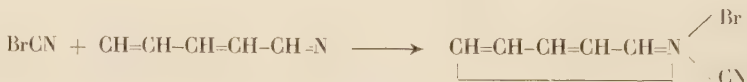
ANNEXE V

DOSAGE DES CYANURES PAR LA MÉTHODE À LA BENZIDINE-PYRIDINE (35)

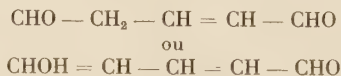
PRINCIPE

Cette technique met en œuvre à partir de l'ion CN^- et d'eau de brome, la formation en milieu neutre de bromure de cyanogène, qui réagit sur la pyridine en présence de benzidine pour donner des composés colorés.

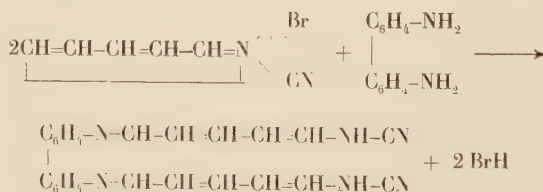
Les différents stades de transformation sont concrétisés par les réactions suivantes : par action de la pyridine sur le bromure de cyanogène, on obtient un produit d'addition à l'azote :



Ce corps donne facilement des composés qui appartiennent à la série aliphatique et qui sont des dérivés d'une des formes tautomères de l'aldéhyde glutaconique :



En particulier, le produit obtenu par action du bromure de cyanopyridinium sur la benzidine est une substance orangée rouge du groupe des colorants pyridiniques, comme le montre le schéma suivant :



MODE OPÉRATOIRE

Les réactifs nécessaires sont les suivants :

— *acide phosphorique* à 0,5 p. 100 préparé à partir de 5 centimètres cubes d'acide phosphorique pur ($d = 1,71$, 60°Bé) et dilués exactement à 850 centimètres cubes ;

— *chlorhydrate de benzidine* (pour usages scientifiques) produit PROLABO, en solution à 2 p. 100, ainsi préparée :

Chlorhydrate de benzidine	2 grammes
Acide chlorhydrique concentré	2 cm^3
Eau bidistillée, Q.S.P.	100 —

Chauffer légèrement, si nécessaire, pour parfaire la dissolution.

Arsénite de soude ($\text{AsO}_3\text{H Na}_2$) en solution aqueuse à 2,5 p. 100.

Pyridine pure ($E = 114^\circ\text{C}$) en solution aqueuse à 25 p. 100 en volumes.

Réactif benzidine-pyridine. Ce réactif doit être préparé chaque jour et conservé dans un flacon en verre noir, il renferme :

Pyridine (solution aqueuse à 25 p. 100) 50 cm^3

Chlorhydrate de benzidine (solution aqueuse à 2 p. 100) 3 —

On prépare, par dilution dans la potasse N/10, des solutions standard renfermant de 0,1 à 1 μg de cyanure de potassium par centimètre cube, à partir d'une solution-mère aqueuse de cyanure de potassium de titre exactement connu par dosage suivant la méthode de LIEBIG-DENIGÈS.

On procède alors à l'établissement de la courbe d'étalonnage en opérant comme suit :

On verse dans un tube colorimétrique :

2 cm^3 (mesurés à la microburette) de la solution à doser après neutralisation préalable par la quantité nécessaire d'acide sulfurique N/10;

0,5 cm^3 (mesuré à la microburette) d'acide phosphorique à 0,5 p. 100;

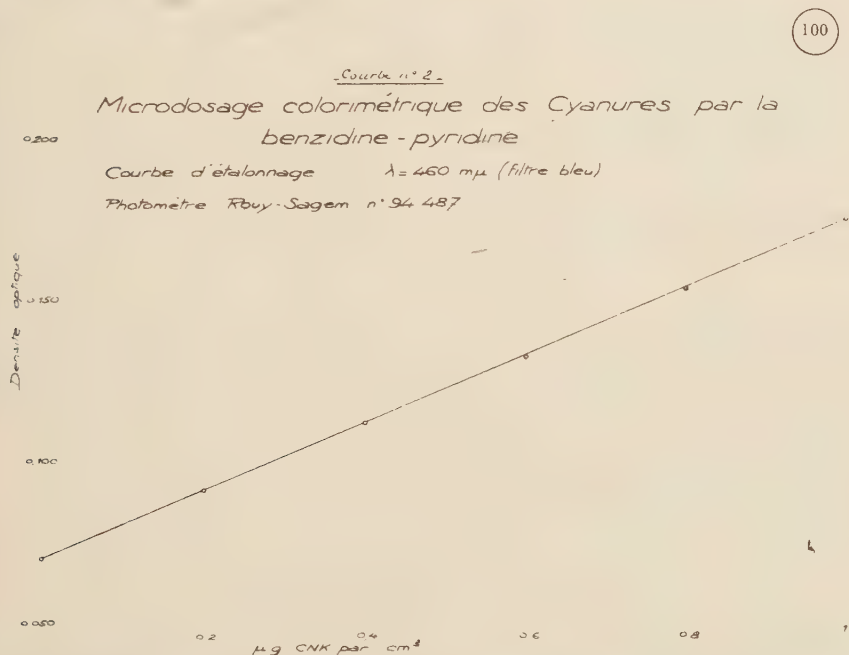
0,5 cm^3 (mesuré à la microburette) de solution aqueuse saturée d'eau de brome, on agite et on verse aussitôt;

0,5 cm^3 (mesuré à la microburette) d'arsénite de soude à 2,5 p. 100, on attend une minute et on ajoute :

1,5 cm^3 du réactif benzidine-pyridine.

On agite, on attend 1 minute 30 secondes, et on passe au photocalorimètre en employant un filtre bleu ($\lambda = 460 \text{ m}\mu$).

Après avoir fait un essai-témoin qui permet de déterminer le point zéro, on peut tracer la droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la quantité de cyanure de potassium présente (voir courbe n° 2).



Pour effectuer un dosage d'atmosphère, on fait barboter un volume connu d'air dans 1 centimètre cube de potasse N/10, on neutralise par 1 centimètre cube d'acide sulfurique N/10, et on fait le dosage sur 2 centimètres cubes comme indiqué précédemment.

ANNEXE VI

EXAMEN ANALYTIQUE D'UN TUBE DÉTECTEUR
POUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE (20)

Le plan suivi dans ce travail est donné ci-dessous :

1. Fonctionnement du détecteur.
2. Examen physique du granulé.
3. Analyse du contenu des ampoules.
 - 3.1. Analyse de la solution A.
 - 3.2. Analyse de la solution B.
4. Résultats et conclusions.

1. FONCTIONNEMENT DU DÉTECTEUR

Le tube détecteur pour l'ypérite a été décrit dans l'annexe 4. Celui utilisé pour l'acide cyanhydrique est identique. Son fonctionnement est le suivant :

- perforation des deux opercules haut et bas;
- bris des ampoules;
- imprégnation du granulé;
- mise en place sur le corps d'une pompe de prélèvement d'air;
- aspiration de l'air vicié;
- examen de la coloration obtenue (anneau bleu) en fonction du volume d'air prélevé (20 coups de pompe correspondant à 1 litre d'air avec l'appareil employé).

2. EXAMEN PHYSIQUE DU GRANULÉ

Chaque tube détecteur contient en moyenne 0,16 gramme de gel de silice granulé, parfaitement blanc, neutre, non imprégné.

Sa granulation a été déterminée par tamisage sur 25 grammes de matière; les chiffres suivants montrent que ce granulé est loin d'être homogène :

Fraction supérieure au tamis module 27 (*)	14 p. 100
Fraction comprise entre les modules 27 et 26	10 —
Fraction comprise entre les modules 26 et 24	44 —
Fraction comprise entre les modules 24 et 23	16 —
Fraction inférieure au tamis module 23	16 —

3. ANALYSE DU CONTENU DES AMPOULES

On a procédé à la séparation des ampoules toutes deux en verre jaune d'après la teinte plus accusée de l'une comparativement à celle de l'autre.

D'autre part, aucune régularité n'a été constatée dans la place inférieure ou supérieure qu'occupait chaque ampoule.

(*) Prière de se reporter au chapitre III, § 2.5.

Elles ont été cassées séparément, les solutions filtrées, mises en flacons en verre jaune et désignées arbitrairement par les lettres A et B.

3.1. Analyse de la solution A.

Cette solution est incolore, possède une réaction acide (pH 4.8) et une odeur légèrement alcoolique.

Pour confirmer cette dernière constatation, on a effectué une microdistillation fractionnée au bain-marie dans un petit ballon de 2 cm³ de capacité muni d'une colonne VIGREUX :

Prise d'essai.	100 gouttes
Premier point d'ébullition.	78 °C
Volume du distillat.	30 gouttes
Deuxième point d'ébullition.	100 °C
Volume du distillat.	95 gouttes
Perte.	5 —
Résidu sec du ballon.	bleu vert

Il semblait donc que l'on fût en présence d'un mélange hydroalcoolique. Une mesure de la densité de la solution effectuée avec un picnomètre de 10 cm³ a donné un chiffre moyen ($d_{40}^{15} = 0,9659$) correspondant à un mélange renfermant 29,55 p. 100 en volume d'alcool. On a caractérisé l'alcool éthylique par les réactions suivantes :

a. Il brûle avec une flamme bleue légèrement blanche;

b. Le bichromate de potassium est réduit à chaud en présence d'acide sulfurique; le liquide devient vert par transformation du chromate en sulfate de sesquioxyde de chrome, et il se dégage de l'aldéhyde à odeur caractéristique;

c. L'iode en solution dans l'iodure de potassium est ajouté goutte à goutte au liquide alcoolique, alcalinisé par quelques gouttes de soude concentrée, jusqu'à ce que le liquide devienne jaune, coloration que l'on fait disparaître par addition d'une goutte de soude. En chauffant vers 60-70 °C, il se forme de l'iodoforme, caractérisé par son odeur et la forme de ses cristaux.

Cette réaction n'est pas absolument caractéristique, car l'aldéhyde, l'acétone, l'alcool propylique produisent aussi de l'iodoforme. Mais en ajoutant à la solution 5 p. 100 d'ammoniaque et quelques gouttes de solution d'iode dans l'iodure de potassium, on observe l'apparition d'un précipité gris noir permanent d'iodure d'azote, explosif et se décomposant dans l'eau chaude. Dans ces conditions avec l'aldéhyde ou l'acétone, il se forme de l'iodoforme;

d. Le permanganate de potassium et l'acide sulfurique, ajoutés à l'alcool, le transforment à froid en aldéhyde; après quelques minutes de contact, on décolore avec quelques gouttes de solution de bisulfite de sodium et on ajoute un volume égal du réactif fuschine-bisulfite, qui donne une coloration rose-violacée.

Ces réactions de contrôle permettent de reconnaître la présence d'alcool éthylique.

Alcool éthylique p. 100. 30 (en volumes)

Le deuxième distillat constitué par de l'eau possède une réaction acide, une odeur et une saveur piquante. Sur cette solution, on a effectué les réactions suivantes :

a. Par chauffage avec un mélange à volume égaux d'acide sulfurique et d'alcool il se dégage l'odeur caractéristique de l'acétate d'éthyle;

b. L'azotate mercureux donne un précipité d'acétate mercureux, en écailles cristallines, solubles dans un excès de réactif, décomposables par la chaleur avec libération de mercure;

c. Dans un tube à essai, 1 centimètre cube de la solution est évaporé en présence de carbonate de calcium, puis on chauffe le résidu dans le tube recouvert d'un papier filtre imprégné d'aldéhyde o-nitrobenzoïque. La distillation de l'acétate de calcium donne de l'acétone qui, par réaction sur la solution alcaline de l'aldéhyde, produit de l'indigo.

Cette réaction est spécifique de l'acide acétique, les homologues supérieurs ne la donnant pas. Ce procédé de microrecherche est indiqué par FEIGL (16).

On a procédé ensuite au dosage de l'acide libre sur une partie aliquote de la solution A, avec une liqueur de soude N/100 et en présence de phénolphthaléine comme indicateur. On a trouvé :

Acide acétique p. 100. 0,5 (en poids)

Par évaporation d'une partie aliquote de la solution A on a obtenu un sel cristallisé bleu vert, qu'il a été facile d'identifier.

On a reconnu que l'anion était un acétate et on l'a vérifié par les mêmes réactions d'identification précédentes concernant l'acide acétique.

Les recherches suivantes nous ont permis de reconnaître la présence de cuivre divalent dans la solution A :

a. L'hydrogène sulfuré produit un précipité noir, facile à filtrer, insoluble dans les acides dilués et dans les liqueurs de sulfures alcalins, légèrement soluble dans le sulfure d'ammonium et très facilement dans les cyanures alcalins avec formation d'ions complexes;

b. L'ammoniaque, ajoutée goutte à goutte, précipite d'abord un sel basique vert, très soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur bleu céleste (eau céleste) ainsi colorée par des cations complexes. Cette réaction est extrêmement sensible;

c. En milieu neutre ou légèrement acide, le mercuri-thiocyanate d'ammonium donne en présence de zinc un précipité mixte violet. L'essai est exécuté sur une plaque à godets : à une goutte de solution, on ajoute une goutte d'une solution de chlorure de zinc à 0,1 p. 100, puis deux gouttes du réactif suivant :

Chlorure mercurique.....	3 grammes
Thiocyanate d'ammonium.....	3,3 —
Eau distillée.....	10 cm ³

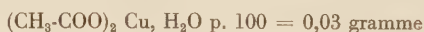
Après quelques minutes, la coloration apparaît.

On a procédé au dosage du cuivre par colorimétrie au diéthylthiocarbamate. C'est une méthode simple et rapide. Le réactif donne avec le cuivre divalent une coloration jaune à brune en milieu peu acide ou ammoniacal (pH = 5,7 à 9,2). La coloration se forme instantanément et reste stable pendant une heure.

On a suivi le mode opératoire ci-dessous décrit :

A 10 centimètres cubes de solution à doser, on ajoute 5 centimètres cubes de citrate d'ammonium purifié à 40 p. 100, on amène à pH = 8 au moyen d'ammoniaque. On ajoute 1 centimètre cube de diéthylthiocarbamate de soude à 0,1 p. 100 dans l'eau, 5 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone et on agite énergiquement pendant 2 minutes. On décante. On vérifie que l'extraction est terminée, même après addition d'une nouvelle quantité de solution de diéthylthiocarbamate. On lave la solution aqueuse avec 5 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone. On amène le volume des extraits à 20 centimètres cubes au moyen de tétrachlorure de carbone. On filtre sur coton afin de séparer les gouttelettes d'eau, puis on passe au photocolorimètre et on fait la lecture avec un filtre de 430 mμ.

Par comparaison, avec des solutions étalons contenant 5 milligrammes de cuivre par litre (à l'état d'acétate de cuivre) et les quantités trouvées d'acide acétique (0,5 p. 100) et d'alcool (30 p. 100), on a montré la présence de 0,03 p. 100 d'acétate de cuivre.



En résumé, la composition de la solution A se chiffre ainsi :

Acide acétique cristallisable.....	0,5 cm ³
Acétate neutre de cuivre divalent.....	0,03 gramme
Alcool éthylique absolu.....	30 cm ³
Eau distillée Q.S.P.....	100 —

3.2. Analyse de la solution B.

Cette solution est légèrement jaunâtre, possède une réaction basique (pH = 9,3) et une odeur alcoolique.

Comme dans le cas de la solution A, on a effectué une micro-distillation fractionnée au bain-marie. La totalité du solvant est passé à 78 °C et le résidu fixe resté dans le ballon présente une teinte jaune.

On a vérifié par les réactions caractéristiques déjà mentionnées que l'on était en présence d'alcool éthylique.

Pour l'identification du corps mis en solution dans l'alcool, on a isolé 150 milligrammes environ de cet élément par évaporation sous vide potassique, ce qui a permis en même temps d'en déterminer la concentration, elle a été trouvée égale à 0,25 p. 100.

On est en présence d'un produit organique, d'aspect cristallisé, jaunâtre, dont le point de fusion est de 126-127 °C. Basique en solution alcoolique, presque insoluble dans l'eau pure, mais très soluble dans l'eau additionnée d'un acide minéral, on a émis l'hypothèse de la présence d'un dérivé aminé.

Connaissant, de plus, les papiers réactifs à l'acétate de cuivre-acétate de benzidine préconisés depuis longtemps par les toxicologues pour la détection de l'acide cyanhydrique, il semble donc que le corps à identifier puisse être constitué par de la benzidine ou un dérivé substitué de cette base.

En ce qui concerne le point de fusion de la benzidine, on trouve dans la littérature chimique une foule d'indications contradictoires allant de 110 à 120 °C pour l'hydrate et de 125 à 128 °C pour les cristaux anhydres. Le dérivé substitué dont le point de fusion se rapproche le plus de celui trouvé est le diméthyl-33'-benzidine ($F = 128$ °C).

En conséquence, on effectue une série de tests très sensibles pour la recherche de la benzidine, comparativement avec la diméthyl-33'-benzidine et le corps à identifier, après avoir mis les amines sous forme d'acétates permettant ainsi leur mise en solution dans l'eau.

Les colorations obtenues sont concrétisées ci-après :

RÉACTIFS	BENZIDINE	DIMÉTHYL-33' BENZIDINE	CORPS À IDENTIFIER
Eau de chlore.....	Bleu noir	Vert	Bleu-vert
Eau de brome.....	Noir	Vert	Vert
Permanganate de potassium.....	Jaune-vert	Jaune	Jaune

Des déterminations comparatives du taux d'azote sont ensuite exécutées, on a trouvé :

	<i>Théorie</i>	<i>Trouvé</i>
Benzidine « MERCK ».....	15,21	15,09
Diméthyl-33'-benzidine (grise).....	13,20	13,09
Diméthyl-33'-benzidine (blanche) rectifiée sous vide.....	13,20	13,05
Corps à identifier (jaune).....	—	12,00

De ces essais, il ressort que le corps peut être identifié comme de la diméthyl-33'-benzidine, bien que la valeur du taux d'azote ne soit qu'approchée.

Pour confirmer ce fait, on a préparé les dérivés mono-acétylés correspondants dont les points de fusion nettement différents permettent l'identification du corps recherché.

	<i>Théorie</i>	<i>Trouvé</i>
N-acétyl-benzidine.....	199 °C	196 °C
N-acétyl-diméthyl-33'-benzidine.....	103 °C	102 °C
Corps à identifier.....	*	98 °C

On peut alors conclure à la présence de diméthyl-33' benzidine.

Diméthyl-33'-benzidine p. 100.....	0,25 p. 1000
------------------------------------	--------------

La composition de la solution B répond à la formule :

Diméthyl-33'-benzidine.....	0,25 p. 100
Alcool éthylique absolu.....	100 cm ³

4. RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Le principe de la détection de l'acide cyanhydrique utilisé dans le tube détecteur est une variante de la réaction de GASTALDI (26) utilisant les deux acétates de cuivre et de benzidine pour donner naissance en présence de l'ion CN^- à une coloration bleue très sensible.

Le remplacement de la benzidine par son dérivé 3-3' diméthylé (o-tolidine) permet encore d'améliorer la sensibilité de la détection.

Dans la réaction présente, lors du bris des ampoules, l'acétate de diméthyl-33'-benzidine se forme extemporanément au contact de l'acide acétique contenu dans l'ampoule renfermant aussi l'acétate

de cuivre. C'est sans doute pour permettre une parfaite conservation de la diméthyl-33'-benzidine que cette dernière a été employée à l'état de base libre et en solution alcoolique : en effet, la sensibilité réactionnelle du détecteur ne semble pas avoir évolué bien que sa fabrication remonte à plus de dix ans.

Cependant, cette réaction n'est pas spécifique, la même coloration étant obtenue avec tous les corps contenant soit un CN labile, soit l'ion chlore (fumigènes, désinfectants chlorés).

Il résulte de l'examen analytique ci-dessus que le tube détecteur pour l'acide cyanhydrique est ainsi constitué :

1° Le gel de silice granulé n'est pas imprégné ;

2° L'ampoule désignée A contient une solution hydro-alcoolique d'acétate de cuivre et d'acide acétique, répondant à la composition centésimale suivante :

Acide acétique cristallisable	0,5	cm ³
Acétate neutre de cuivre divalent	0,03	gramme
Alcool éthylique absolu	30	cm ³
Eau distillée, Q.S.P.	100	—

3° L'ampoule désignée B renferme une solution alcoolique de diméthyl-33'-benzidine à 0,25 p. 100

ANNEXE VII

MICRODOSAGE DE L'YPÉRITE À L'AZOTE PAR LA MÉTHODE
À LA γ (NITRO-BENZYL) PYRIDINE (21)

Les réactifs nécessaires au dosage sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas de l'ypérite ordinaire (voir annexe 3).

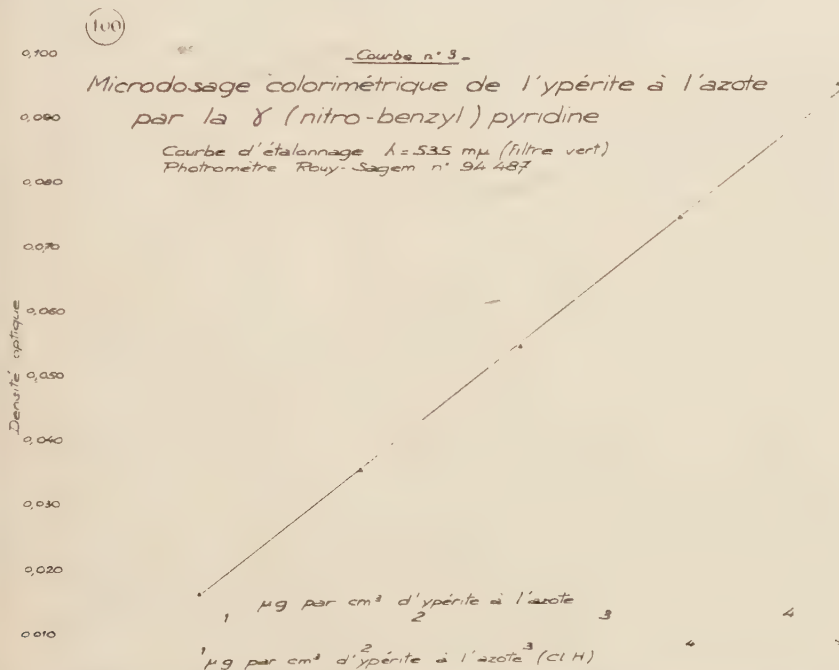
MODE OPÉRATOIRE

On prépare, par dilution dans le méthylcellosolve, des solutions standard renfermant 1, 2, 3, 4 et 5 μg de chlorhydrate de tris(β -chloréthylamine) par centimètre cube, puis on procède à l'établissement de la courbe étalon en opérant comme suit :

On verse dans un tube à essai 1 centimètre cube de la solution à doser, puis 2 centimètres cubes du réactif à la γ (nitro-benzyl) pyridine, et on mélange soigneusement.

On immerge le tube à essai dans un bain-marie bouillant pendant 5 minutes exactement, on refroidit immédiatement après, on ajoute 1 centimètres cubes de pipéridine, on mélange avec soin et on passe au photocolorimètre en employant un filtre vert ($\lambda = 535\text{m}\mu$).

Après avoir fait un essai témoin, on peut tracer la droite d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la quantité d'ypérite à l'azote mise en œuvre (voir couche n° 3).



Pour effectuer un dosage d'atmosphère, on fait barboter un volume connu d'air dans 1 ou 2 cm^3 de méthylcellosolve acidifiés par 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique N/10, de façon à former le chlorhydrate d'amine qui est ensuite dosé sur 1 cm^3 comme indiqué ci-dessus.

On a vérifié que l'acidité résiduelle après prélèvement du toxique ne gênait pas la mesure colorimétrique, alors qu'après neutralisation par du méthylcellosolve sodé, la densité optique augmentait, conséquence d'un pH trop élevé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AMAGAT (E. H.). — Mémoire sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. — *Ann. Chim. Phys.* (1893), **29**, 68.
- (2) ARRHENIUS (S.). — Les relations de l'énergie de vaporisation et la dissociation électrolytique. *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobel Inst.* (Stockholm) [1911], **2**, n° 8, 1-34.
- (3) BATCHELOR (H. W.). — Études sur les gels de silice. I. Temps de gélification et variation du pH en fonction de la concentration, du pH initial et de la température. — *J. Phys. Chem.* (1938), **42**, 575-85.
- (4) DE BOER (J. H.), ZWIKKER (C.). — L'adsorption comme résultat de la polarisation. L'isotherme d'adsorption. — *Z. Phys. Chem.* (1929), **3**, 407.
- (5) BRADLEY (R. S.). — Couches polymoléculaires adsorbées. L'adsorption de l'argon sur des sels cristallisés à basse température et mesure de surface. — *J. Chem. Soc.* (1936), 1467.
- (6) BRUNAUER (S.), EMMETT (P. H.), TELLER (E.). — L'adsorption des gaz en couches polymoléculaires. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 309.
- (7) BRUNAUER (S.), DEMING (L. S.), DEMING (W. E.), TELLER (E.). — Théorie de van der Waals pour l'adsorption des gaz. — *J. Am. Chem. Soc.* (1940), **62**, 1723-1732.
- (8) CARVER (E. K.). — L'adsorption des vapeurs de toluène sur des surfaces de verre plan. — *J. Am. Chem. Soc.* (1923), **45**, 63.
- (9) DE CASTRO (R.), RAMOS (Y.). — Gels de silice fortement adsorbants. II. Gels préparés à partir de silicate de cuivre. — *Anal. fis. y Quim.* (1947), **43**, 245-260.
- (10) CHARLOT (G.), BÉZIER (D.). — Méthodes modernes d'analyses quantitatives minérales. — Masson et C^{ie}, éditeurs (1945), 482 à 485.
- (11) CHARLOT (G.), BÉZIER (D.). — Méthodes modernes d'analyses quantitatives minérales. — Masson et C^{ie}, éditeurs (1945), 393 à 396.
- (12) COURTY (C.). — Charbons activés (adsorption des gaz et des vapeurs). — Gauthier-Villars, imprimeur-éditeur, Paris (1954).
- (13) DEMOUGIN (P.). — L'adsorption des gaz et des vapeurs par le charbon actif et le gel de silice. — *Mém. des Poudres* (1932), **25**, 56.
- (14) DEMOUGIN (P.). — L'adsorption des gaz et des vapeurs par le charbon actif et le gel de silice. — *Mém. des Poudres* (1932), **25**, 83.
- (15) DUCLAUX (J.). — Les Collôïdes. — Gauthier-Villars, imprimeur-éditeur, Paris (1922).
- (16) FEIGL (F.), ZAPPERT (R.), VASQUEZ (S.). — Détection des composés organiques par essais à la touche. — *Mikrochem.* (1935), **17**, 165.
- (17) FELS (H. A.), FIRTH (J. B.). — Préparation et propriétés d'un gel d'acide silicique. — *J. Phys. Chem.* (1925), **29**, 241-248.
- (18) FENTON (P. F.). — Détection des gaz de combat. — *J. Chem. Ed.* (1944), **21**, 488-489.
- (19) FOURNIER (R. M.). — Examen analytique du tube détecteur allemand pour l'ypérite. — *Note technique du Centre d'études du Bouchet* (1952).
- (20) FOURNIER (R. M.). — Examen analytique du tube détecteur allemand pour l'acide cyanhydrique. — *Note technique du Centre d'études du Bouchet* (1954).
- (21) FOURNIER (R. M.). — Étude d'un appareil détecteur de contrôle d'alerte. Première partie : réalisations chimiques. — *Note technique du Centre d'études du Bouchet* (1957).
- (22) FOURNIER (R. M.). — Appareil générateur d'atmosphère de concentration faible et dynamiquement entretenue. — *Chim. Ind.* (1957), **77**, n° 6, 1382-1384.
- (23) FRANKLIN (E. G.). — Réactions dans l'ammoniac liquide. II. sels ammoniques de certains métaux lourds. — *J. Am. Chem. Soc.* (1915), **37**, 2286.
- (24) FREUNDLICH (H.). — Sur l'adsorption en solution. — *Z. Phys. Chem.* (1906), **57**, 385-470.
- (25) FRICKE (R.), RUSCHHAUPT (F.). — Composés moléculaires des acides métalliques halogénés avec les amido-acides. — *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1925), 146-141.
- (26) GASTALDI (E.), PERTUSI (C.). — Sur une nouvelle méthode de recherche de l'acide cyanhydrique. — *Chem. Ztg.* (1913), **37**, 609-610.
- (27) GEHAUF (B.). — Identification des agents de guerre chimique par des méthodes d'essais colorés. — Travaux non publiés (1943).

- (28) HAZEL (I.). — Effet de refroidissement sur la stabilité des dispersions colloïdales. Gel de silice. — *J. Phys. et Colloid. Chem.* (1947), **51**, 415-425.
- (29) HIGUCHI (I.). — Les isothermes d'adsorption du benzène sur les gels de silice en fonction des différentes conditions de leur préparation. — *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), Chem. Ed.* (1944), **23**, 40-46.
- (30) HURD (C. B.) et coworkers. — Gels d'acide silicique. I. Mesure de la tension superficielle pendant la gélification et effet de la température sur le temps de gélification. — *J. Phys. Chem.* (1932) **36**, 604 et 2194.
Gels d'acide silicique. IV. Effet de la concentration des ions hydrogènes sur le temps de gélification. — *J. Phys. Chem.* (1934), **38**, 663.
- (31) HURD (C. B.). — Théorie sur le mécanisme de la gélification des sels d'acide silicique. — *Chem. Rev.* (1938), **22**, 403-422.
- (32) JONES (D. C.), OUTRIDGE (L.). — Adsorption par le gel d'acide silicique du système alcool butylique-benzène. — *J. Chem. Soc.* (1930), 1578.
- (33) KHARASCH (M. S.), ISBELL (H. S.). — Chimie des composés organiques de l'or. III. Introduction directe de l'or dans le noyau aromatique (communication préliminaire). — *J. Am. Chem. Soc.* (1931), **53**, 3053.
- (34) KHARMANDAR YAN (M. O.), KOPCHIOVICH (E. L.). — Influence de la coagulation et de l'activation moyenne sur les propriétés du gel de silice. — *J. Phys. Chem.* (1955), **6**, 1425-1428.
- (35) LAMOUROUX (A.). — Dosage des cyanures par la réaction à la benzidine pyridine. — *Note technique du Centre d'études du Bouchet* (1954).
- (36) LANGMUIR (I.). — L'évaporation, la condensation et la réflexion des molécules. Le mécanisme de l'adsorption. — *Phys. Rev.* (1916), **8**, 149-176.
- (37) MAC BAIN (J. M.). — Du mécanisme de l'adsorption (« sorption ») de l'eau sur le charbon. — *Z. Phys. Chem.* (1909), **68**, 471-497.
- (38) MAGNUS (A.). — Théorie de l'adsorption des gaz. — *Z. Phys. Chem.* (1929), **142**, 401.
- (39) MANN (F. G.), POPE (W. J.). — Les sulphymines, une nouvelle classe de composés organiques contenant du soufre quadrivalent. — *J. Chem. Soc.* (1922), **121**, 1052-1055.
- (40) MASCHKE (O.). — Étude sur le gel de silice amorphe et élimination du gel des solutions aqueuses de lavage. — *Ann. Physik. u. Chem.* (1872), **146**, 90-110.
- (41) NEIMARK (I. E.), STEINFELD (Y. U.). — Effet du liquide de lavage sur le procédé de formation de la structure du gel de silice. — *Kolloid Zhur.* (1953), **15**, 45-50.
- (42) PANETH (F.), VORWERK (W.). — Sur l'épaisseur de la couche adsorbante lors de l'adsorption de matières colorantes sur cristaux. — *Z. f. Phys.* (1922), **101**, 480-488.
- (43) PATRICK (W. A.), GRIMM (F. W.). — Chaleur d'humidification du gel de silice. — *J. Am. Chem. Soc.* (1921), **43**, 2144.
- (44) PATRICK (W. A.). — Procédé de fabrication de silice gélatineuse. — B.F. n° 507.068 du 12 juin 1920.
- (45) PERRIN (J.). — L'adsorption peut-elle se réduire à une pellicule monomoléculaire ? — *J. Chim. Phys.* (1923), **20**, 508.
- (46) POLANYI (M.). — L'adsorption du point de vue de la troisième loi de la thermodynamique. — *Verh. Deutsch. Phys. Geo.* (1914), **16**, 1012-1016.
L'adsorption des gaz (vapeurs) par un adsorbant solide non volatil. — *Verh. Deutsch. Phys. Geb.* (1916), **18**, 55-80.
- (47) REDEMANN (C.), SCHLINGER (W.). — Dosage colorimétrique des ypérites avec la gamma (nitrobenzyl) pyridine. — Travaux non publiés (1954).
- (48) SCHMIDT (G. C.). — Sur l'adsorption des solutions. — *Z. Physik. Chem.* (1910), **74**, 689.
- (49) SEN (S.). — Homogénéité de l'état des gaz adsorbés sous haute pression. — *Science et Culture* (1941), **7**, 317-319.
- (50) SHEPHERD (M.). — Dosage rapide de petites quantités d'oxyde de carbone. Rapport préliminaire sur le gel indicateur colorimétrique du National Bureau of Standards. — *Anal. Chem.* (1957), **19**, 77-81.
- (51) Silicate Ps' et Q'. — Une communication à ceux qui emploient les silicates de soude ou sont susceptibles de les utiliser. (1942), **22**, 8.
- (52) STEADMAN (S. J.), GREEN (H. L.). — *British Intelligence Objectives Sub-Committee*, London, (1945).
- (53) WICKE (E.). — Recherches empiriques et théoriques de la rapidité d'adsorption des gaz sur substances poreuses. — *Kolloid Zhur.* (1939), **86**, 167-186.
- (54) YOE (J. H.), COOLE (J. W.), SALSBERG (J. M.). — Indicateurs d'oxyde de carbone, du type gel de silice imprégné. — Travaux non publiés (1948).
- (55) ZSIGMONDY (R.). — Sur la structure des gels d'acide silicique. Théorie de la déshydratation. — *Z. Anorg. Chem.* (1911), **71**, 356-377.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

COMPOSÉS TOXIQUES VOLATILS EMPLOYÉS PAR LA DÉFENSE NATIONALE

Vu :

Le Président de la Thèse,
N. LOZACH

Vu :

Le Doyen,
N. LOZACH

Vu et permis d'imprimer :

Caen, le 7 février 1959

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
DAURE

